

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO DE PLASMAS FRIOS POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE  
EMIÇÃO**

**DOUGLAS PEREIRA ALVES**

ALEGRE, ES

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO DE PLASMAS FRIOS POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE  
EMIÇÃO**

**DOUGLAS PEREIRA ALVES**

ALEGRE, ES

2019

**Douglas Pereira Alves**

**CARACTERIZAÇÃO DE PLASMAS FRIOS POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE  
EMIÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Christiano Jorge Gomes Pinheiro

ALEGRE, ES

Fevereiro, 2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de  
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

A474c      Alves, Douglas Pereira, 1991-  
Caracterização de plasmas frios por espectroscopia óptica de  
emissão / Douglas Pereira Alves. - 2019.  
85 f. : il.

Orientador: Christiano Jorge Gomes Pinheiro.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -  
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências  
Agrárias e Engenharias.

1. Plasma de baixa temperatura. 2. Plasma - Oscilações. 3.  
Espectroscopia de emissão. 4. Caracterização de plasmas. 5.  
Plasma frio. 6. Descarga em Barreira Dielétrica (DBD). I.  
Pinheiro, Christiano Jorge Gomes. II. Universidade Federal do  
Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. III.  
Título.

CDU: 66.0


---

**Douglas Pereira Alves**


**CARACTERIZAÇÃO DE PLASMAS FRIOS POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE  
EMIÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

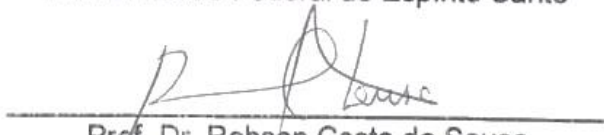
Examinado em 20 de fevereiro de 2019.



Prof. Dr. Christiano Jorge Gomes Pinheiro  
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Roberto Colistete Júnior  
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Robson Costa de Sousa  
Universidade Federal do Espírito Santo

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais que sempre acreditaram nos meus estudos...  
Ao conhecimento científico, sem o qual a humanidade perece.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter dado as condições necessárias para realização deste trabalho.

Um agradecimento especial aos meus pais, Antonio e Helena, que sempre me ajudaram a construir meus sonhos mesmo que isto lhes custasse os seus.

Ao Prof. Dr. Christiano Pinheiro, não apenas pela orientação neste trabalho, mas também pela orientação pessoal.

Um agradecimento especial à doutoranda Anelise Doria do Laboratório de Biotecnologia e Plasmas Elétricos da Univap e ao meu amigo doutorando Armstrong Godoy do ITA pela ajuda com as análises.

Aos meus familiares e amigos de que acreditem em mim.

A todos os professores, vocês foram muito importantes na minha vida acadêmica.

Aos meus colegas da pós-graduação pelos momentos de felicidade.

*“As invenções são, sobretudo, o resultado de um trabalho teimoso.”*

*Santos Dumont*



## RESUMO

ALVES, Douglas Pereira. **Caracterização de plasmas frios por espectroscopia óptica de emissão**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Prof. Dr. Christiano Jorge Gomes Pinheiro.

Apesar de pouco conhecido fora e até mesmo dentro da comunidade acadêmica, o plasma, considerado o quarto estado da matéria, é o estado mais abundante do universo conhecido. Define-se plasma como um meio eletricamente neutro que contenha espécies neutras e espécies eletricamente carregadas que possuem um comportamento coletivo. Os plasmas podem ser tanto encontrados naturalmente, quanto produzidos em laboratório. Plasmas artificiais podem ser gerados em uma ampla gama de pressão e temperatura, e possuem as mais diversas aplicações. Em especial, o plasma frio à pressão atmosférica tem sido bastante utilizado principalmente em aplicações biomédicas, principalmente na esterilização de superfícies. Tendo em vista o potencial de aplicação de plasmas, este trabalho visou a caracterização do plasma frio à pressão atmosférica produzido por um reator de Descarga em Barreira Dielétrica (DBD). Através da Espectroscopia Óptica de Emissão (EOE), uma técnica não invasiva de caracterização de plasmas, onde, o que se mede é a radiação eletromagnética emitida pelo meio, foram obtidas as principais propriedades físicas do plasma. São elas, a densidade de elétrons, a temperatura do gás e a temperatura eletrônica de excitação. Além disso, fez-se um estudo sobre a neutralidade macroscópica de carga do plasma, comprimento de Debye, parâmetro de plasma e frequência de plasma, características essas necessárias para a definição de plasma. Tais parâmetros foram obtidos a partir de um monocromador de alta resolução para diferentes valores de potência e frequência aplicada ao dispositivo gerador de plasma obtendo-se resultados bastante satisfatórios e em acordo com a literatura.

Palavras-chave: plasmas frios, plasmas em pressão atmosférica, diagnóstico de plasmas, caracterização de plasmas, espectroscopia óptica de emissão (EOE).

## ABSTRACT

ALVES, Douglas Pereira. **Cold plasmas characterization by emission optical spectroscopy**. 2019. Dissertation. (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Christiano Jorge Gomes Pinheiro.

Although little known outside and even within the academic community, plasma, considered the fourth state of matter, is the most abundant state in the known universe. Plasma is defined as an electrically neutral medium containing neutral species and electrically charged species, such as electrons, positive ions, and negative ions that exhibit collective behavior. Plasmas can be both naturally found and produced in the laboratory. Artificial plasmas can be generated in a wide range of pressure and temperature and have the most diverse applications. In particular, cold plasma at atmospheric pressure has been widely used in biomedical applications. Considering the potential of plasmas application, this work aimed at characterizing the cold plasma at atmospheric pressure produced by a Dielectric Barrier Discharge (DBD) reactor. Through optical emission spectroscopy (EOE), a noninvasive technique of characterization of plasmas, where what is measured is the electromagnetic radiation emitted by the medium, the main physical properties of the plasma were inferred. These are the electron density, the gas temperature and the electronic excitation temperature. In addition, a study was carried out on the macroscopic neutrality of plasma loading, Debye's length, plasma parameter and plasma frequency, which are necessary for the definition of plasma. These parameters were obtained from a high resolution monochromator for different values of power and frequency applied to the plasma generator device, obtaining quite satisfactory results and in agreement with the literature.

Keywords: cold plasma, atmospheric pressure plasmas, plasma diagnostic, plasma characterization, optical emission spectroscopy.

## Lista de abreviaturas e notações

### Abreviaturas

APP - *Atmospheric Pressure Plasma* (Plasma em pressão atmosférica)

COV - Composto Orgânico Volátil

DBD - *Dielectric Barrier Discharge* (descarga de barreira dielétrica)

EOE - Espectroscopia Óptica de Emissão

FWHM - *Full Width at Half* (Largura Completa a Meia Altura do Máximo)

IF - Utilizado para designar a faixa do infravermelho no espectro eletromagnético

LTE - *Local Thermodynamic Equilibrium* (equilíbrio termodinâmico local)

MO - Micro-ondas

N-LTE – *Non-Local Thermodynamic Equilibrium* (fora do equilíbrio termodinâmico)

RF - Radiofrequência

TE - *Thermodynamic Equilibrium* (equilíbrio termodinâmico)

UV - Utilizado para designar a faixa do ultravioleta no espectro eletromagnético

VIS - Utilizado para designar a faixa do visível no espectro eletromagnético

### Grandezas físicas

$n_e$  - Densidade eletrônica

$T_e$  - Temperatura eletrônica

$T_{exc}$  - Temperatura de excitação do átomo ou da molécula

$T_g$  - Temperatura de translação dos átomos ou moléculas do plasma

$\lambda_{fi}$  - Comprimento de onda da radiação emitida pela transição radiativa de um nível  $f$  ao  $i$

$g_i$  - Peso estatístico do estado  $i$

$\alpha_i$  - Grau de ionização

### Constantes físicas

$e$  - Unidade de carga elementar,  $e = 1,602\,176\,565(35) \times 10^{-19} \text{ C}$

$N_a$  - Número de Avogadro,  $N_a = 6,022\,141\,29 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$m_e$  - Massa do elétron,  $m_e = 9,109\,382\,91 \times 10^{-31} \text{ kg}$

$h$  - Constante de Planck,  $h = 6,626\,069\,57 \times 10^{-34} \text{ J s}$

$\hbar$  - Constante de Planck, sobre  $2\pi$ ,  $\hbar = h/2\pi$

$c$  - Velocidade da luz no vácuo,  $c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$

$k_b$  - Constante de Boltzmann,  $k_b = 8,617\,3324 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$  ou  $k_b = 1,380\,6488(13) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$\varepsilon_0$  - Permissividade elétrica do vácuo,  $\varepsilon_0 = 8,854\,187\,817 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$

$R$  - Constante universal dos gases,  $R = 8,314\,4621 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Blindagem de potencial dentro de um plasma por uma esfera de Debye em função da distância $r$ .	11
Figura 2 - Formação de plasma térmico por descarga elétrica.	15
Figura 3 - Relação da quantidade de sulfanilamida adsorvida por unidade de massa da argila utilizada in natura e com tratamento de plasma a frio.	21
Figura 4 – Temperatura e densidade eletrônica típicos de alguns tipos de plasma.	22
Figura 5 - Alargamento Stark em função da densidade eletrônica para a raia $H\alpha$ .	35
Figura 6 - Alargamento Stark em função da densidade eletrônica para a raia $H\beta$ .	35
Figura 7 - Transições possíveis para o alargamento ressonante.	37
Figura 8 - Espectro emissão do mercúrio e do neônio-argônio usado para a calibração do monocromador.	39
Figura 9 - Dispositivo gerador de plasma frio à pressão atmosférica.	40
Figura 10 - Dispositivo de descarga por barreira dielétrica (DBD).	41
Figura 11 - Jato de plasma frio em pressão atmosférica.	42
Figura 12 - Arranjo experimental simplificado.	43
Figura 13 - Alargamentos em função da densidade eletrônica para a linha $H\alpha$ .	45
Figura 14 - Alargamentos em função da densidade eletrônica para a linha $H\beta$ .	46
Figura 15 - Emissão típica da raia $H\beta$ . Medida realizada na saída do jato com potência de 50 W.	47
Figura 16 – Espectros de emissão do argônio na faixa de comprimento de onda de 4000Å a 5000Å.	49
Figura 17 - Espectros de emissão do argônio na faixa de comprimento de onda de 6000Å a 7000Å.	49
Figura 18 - Espectros de emissão do argônio na faixa de comprimento de onda de 7000Å a 8000Å.	50
Figura 19 - Gráfico de $\ln(I_{nm}\lambda_{nm}/g_m A_{nm})$ em função de $E_n$ .	52
Figura 20 - Gráfico de $\ln(I_{rot} \lambda_j/A_j)$ em função de $E_j$ .	54
Figura 21 - espectro típico para as transições rotacionais da molécula OH na faixa de 3060Å a 3120Å	55
Figura 22 - Espectro de emissão típico da transição OH ( $A2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X2\Pi, v'' = 0$ )	56
Figura 23 - Densidade eletrônica em função da potência aplicada ao dispositivo.	58
Figura 24 - Densidade eletrônica em função da frequência aplicada ao plasma.	58
Figura 25 - Gráfico de $\ln(I_{rot} \lambda_j/A_j)$ em função de $E_j$ utilizando os ramos R, P e Q para a potência de 6,4 W com frequência de 1 KHz	59
Figura 26 - Temperatura do rotacional OH em função da potência aplicada ao dispositivo.	60
Figura 27 - Temperatura do rotacional OH em função da frequência aplicada ao plasma.	60
Figura 28 - Espectros de emissão do argônio	62
Figura 29 - Temperatura de excitação eletrônica para a potência de 7,7 W e 1,3 KHz	64
Figura 30 - Temperatura de excitação eletrônica em função da potência aplicada ao dispositivo.	65
Figura 31 - Temperatura de excitação eletrônica em função da frequência aplicada ao plasma.	65
Figura 32 - Frequência de restauração do plasma em função da densidade eletrônica.	67

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>8</b>
2.1	Objetivo geral .....	8
2.2	Objetivos específicos .....	8
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>9</b>
3.1	Plasma.....	9
3.2	Classificação dos plasmas .....	13
3.2.1	Plasma natural .....	14
3.2.2	Plasma de laboratório.....	14
3.3	Aplicações do plasma frio a pressão atmosférica .....	17
3.3.1	Esterilização .....	17
3.3.2	Decomposição de compostos orgânicos voláteis (COVs) .....	19
3.3.3	Outras aplicações tecnológicas .....	19
3.4	Parâmetros do plasma.....	21
3.4.1	Densidade eletrônica ( $n_e$ ) .....	21
3.4.2	Temperatura do gás ( $T_g$ ) .....	22
3.4.3	Temperatura de excitação ( $T_{exc}$ ).....	23
3.5	Equilíbrios termodinâmicos .....	23
3.5.1	Equilíbrio termodinâmico ( <i>Thermodynamic Equilibrium</i> (TE)) .....	24
3.5.2	Equilíbrio termodinâmico local ( <i>Local Thermodynamic Equilibrium</i> (LTE)).....	27
3.5.3	Plasmas fora do equilíbrio termodinâmico ( <i>Non-Local Thermodynamic Equilibrium</i> (N-LTE)) .....	27
3.6	Espectroscopia óptica de emissão (EOE).....	28
3.6.1	Espectros Atômicos .....	29
3.6.2	Regras de seleção para transições atômicas e energia das transições .....	29
3.6.3	Intensidades das linhas espectrais em transições atômicas .....	30
3.6.4	Intensidades das linhas espectrais em transições moleculares .....	30
3.6.5	Alargamentos de linhas espectrais .....	31
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>38</b>
4. 1.	Monocromador.....	38
4. 2	Dispositivo gerador de plasma .....	39
4. 3	Aparato experimental.....	42
4. 4	Metodologia .....	44
4.4.1	Dispositivo gerador de plasma .....	44

4.4.2	Determinação da densidade eletrônica .....	44
4.4.3	Determinação da temperatura eletrônica de excitação .....	47
4.4.4	Determinação da temperatura do gás .....	53
4.4.5	Determinação da frequência de restauração do plasma .....	57
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>57</b>
5.1	Densidade eletrônica .....	57
5.2	Temperatura do gás .....	59
5.3	Temperatura eletrônica de excitação .....	61
5.4	Frequência de Plasma .....	66
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Apesar de pouco conhecido fora e até mesmo dentro da comunidade acadêmica, o plasma, considerado o quarto estado da matéria, é o estado mais abundante do universo conhecido (RIDENTI, 2014). Cerca de 99% da matéria conhecida do universo é constituída de plasma, estando presente nos raios, nas auroras, nas estrelas, nas nebulosas, nos ventos solares e na maior parte dos objetos astronômicos (FELIPINI, 2005; FARIAS 2006). O plasma desempenhou um papel primordial para o surgimento da vida como conhecemos, uma vez que relâmpagos podem estar relacionados à síntese dos constituintes fundamentais da matéria orgânica (RIDENTI, 2014), além de ser nossa principal fonte de energia natural, o sol.

Define-se plasma como um meio eletricamente neutro que contenha espécies neutras e espécies eletricamente carregadas, tais como, elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas que possuem um comportamento coletivo graças as forças coulombianas (BITTENCOURT, 2004). Contudo, para um meio ser considerado plasma quatro características devem ser satisfeitas, sendo elas: neutralidade macroscópica de carga, comprimento de Debye, parâmetro de plasma e frequência de plasma (GOMES, 2011).

Os plasmas podem ser tanto encontrados naturalmente, quanto produzidos em laboratório. Plasmas artificiais podem ser gerados em uma ampla gama de pressão e temperatura e possuem as mais diversas aplicações, como solda a arco, lâmpadas fluorescentes, deposição e corrosão de filmes finos, impermeabilização de tecidos (GOMES, 2011), controle de poluição, geração de ozônio, microeletrônica (RIDENTI, 2014), descontaminação química e bacteriológica (SISMANOGLU, 2005). Vale ressaltar que umas das aplicações mais promissoras, que pode se tratar da solução para as futuras demandas energéticas da humanidade, o reator termonuclear baseado na fusão nuclear controlada a plasma (RIDENTI, 2014; FELIPINI, 2005).

Os Plasmas artificiais são produzidos por meio de fornecimento de energia, seja por colisão eletrônica (via campo elétrico ou magnético), absorção de radiação (fotoionização), e aumento de temperatura (ionização térmica) a um volume de gás eletricamente neutro (GOMES, 2011). Em especial para a produção de plasma por colisão eletrônica (método utilizado neste trabalho) o podemos fazer aplicando um campo elétrico externo ao gás, que pode ser constante, pulsado ou alternado



(RIDENTI, 2014). Plasmas artificiais podem operar em um amplo intervalo de pressão variando de milésimos de Torr à milhares de Torr e podem até mesmo ser produzidos em pressão atmosférica. Há uma grande vantagem de se trabalhar com plasmas em pressões atmosféricas, ao passo que abrem caminho para um novo ramo de aplicações, pois agora pode-se aplicar plasmas em materiais sensíveis a baixa pressão, como, por exemplo, material biológico, além de dispensarem o uso de sistemas de vácuo diminuindo assim o custo do processo e tornando o equipamento mais compacto e podendo ser melhor transportado. Em especial o uso de tochas de plasma permite o tratamento de superfícies de forma pontual.

A temperatura das espécies presentes no plasma, tal como outras características como densidade eletrônica, podem ser obtidas por meio de sondas ou por espectroscopia óptica de emissão (EOE), dependendo do tipo de plasma a ser diagnosticado (OLIVEIRA, 2016). Para o caso deste estudo (plasma frio à pressão atmosférica) em consequência das dimensões reduzidas do plasma (da ordem de alguns centímetros), sondas imersas no plasma geram perturbações e ruídos. Sendo assim, deve-se empregar uma técnica não intrusiva como a EOE. Ao se tratar de plasmas de pequeno volume, as técnicas de espectroscopia de emissão são, na maioria das vezes, uma das únicas alternativas para certos diagnósticos, uma vez que é uma técnica não perturbativa, pois as medidas são feitas pela radiação emitida pelo meio que se quer analisar (OLIVEIRA, 2016; RIDENTI, 2014).

Os parâmetros a serem estimados por meio da espectroscopia óptica de emissão serão a temperatura do gás,  $T_g$ , a densidade eletrônica,  $n_e$ , e a temperatura de excitação eletrônica,  $T_{exc}$ . A estimativa da temperatura do gás é determinada por meio do método do gráfico de Boltzmann das linhas de emissão das transições rotacionais, verificando que pelo menos os estados rotacionais de baixo momento angular se encontravam em equilíbrio. A densidade eletrônica é determinada a partir do alargamento Stark da linha  $H_\beta$  da série de Balmer do átomo de hidrogênio, que estará presente na descarga adicionada ao argônio como impureza. No caso da temperatura eletrônica de excitação, será utilizado o método do gráfico de Boltzmann das linhas de emissões do argônio (gás utilizado para se produzir o plasma).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo caracterizar o plasma frio à pressão atmosférica gerado em um reator do tipo DBD (descarga por barreira dielétrica).

### 2.2 Objetivos específicos

Através das técnicas de Espectroscopia Óptica de Emissão, determinar os parâmetros que caracterizam o plasma frio à pressão atmosférica produzido em um reator do tipo DBD.

- Determinar a densidade eletrônica do plasma ( $n_e$ );
- Determinar a temperatura do plasma (temperatura do gás);
- Determinar a temperatura eletrônica de excitação ( $T_{exc}$ );
- Determinar a frequência do plasma ( $\omega_{pe}$ );

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Plasma

O plasma foi identificado pela primeira vez em 1879 pelo físico inglês William Crookes como um novo estado da matéria, porém, foi somente em 1929 que o cientista americano Irving Langmuir utilizou o termo “plasma” ao tratar de um “gás ionizado” (FARIAS, 2006).

Naturalmente todo gás pode conter alguma fração de cargas livres, seja elétrons não ligados a átomos ou moléculas, seja íons (átomos ou moléculas com carga líquida não neutra). Se estas cargas livres forem um evento muito raro, de maneira que estas cargas não interajam (interação desprezível) umas com as outras por forças de atração e repulsão (força coulombiana), as propriedades físicas macroscópicas do gás não se alteram (RIDENTI, 2014). O fato de haver portadores de cargas livres no sistema é irrelevante. No entanto, podemos afirmar que o gás está ionizado (RIDENTI, 2014; GOMES, 2011).

Conforme o número de partículas livres de um gás aumenta, ou seja, estas partículas ficam menos raras e a distância entre elas diminui, “surge” interação coulombiana entre elas. Note que o surgimento de interação coulombiana entre os constituintes do gás faz com que estes exibam comportamento coletivo, ou seja, agora este meio como um todo está suscetível a campos elétricos, magnéticos e ondas eletromagnéticas. É evidente, portanto, que esse tipo de meio apresenta propriedades distintas de um simples gás (RIDENTI, 2014).

Portanto, podemos definir o plasma como um meio quase-neutro constituído por partículas carregadas e neutras que apresentam comportamento coletivo (GOMES, 2011). No plasma, os elétrons e os íons estão livres para se moverem, com isso, a aparição de um campo elétrico ( $\vec{E}$ ) causado por uma partícula carregada no interior do plasma, é logo anulada por outra partícula de sinal oposto. Em consequência disto podemos dizer que macroscopicamente o número de partículas positivas ( $n_+$ ) é aproximadamente igual (aproximadamente pelo fato de que para um plasma real, de volume limitado, a perda de partículas carregadas por processos de difusão podem ser bastante distintas para elétrons e íons) ao número de partículas negativas ( $n_-$ ) em outras palavras  $n_+ \approx n_-$  (quase-neutro). Outra consequência é que ao aplicarmos

sobre o plasma um campo eletromagnético este passa a conduzir eletricidade (SISMANOGLU, 2010; RIDENTI, 2014). Devido a essas características distintas, o plasma é considerado “o quarto estado da matéria”, partindo do sólido, passando pelo líquido e gasoso a medida que adicionamos energia ao meio (RIDENTI, 2014).

Entretanto, nem todo gás ionizado é considerado plasma, para uma definição mais precisa dizemos que para um meio ser considerado plasma quatro características devem ser satisfeitas (GOMES, 2011). São elas:

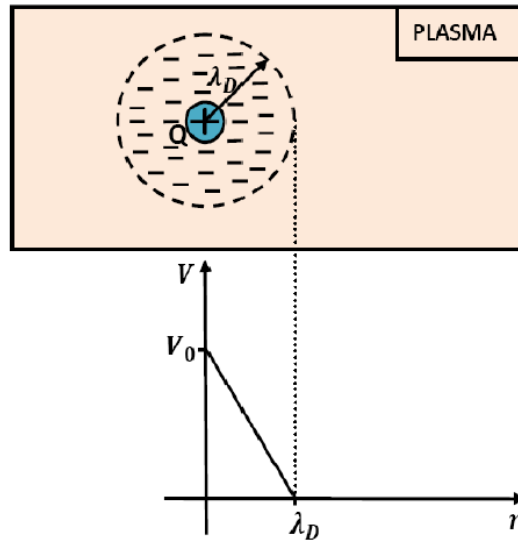
### I. Neutralidade Macroscópica de Carga

Quando não há perturbações de campos externos agindo sobre um plasma, este apresenta uma neutralidade macroscópica de carga (BITTENCOURT, 2004). No plasma os elétrons e os íons estão livres para se moverem, a liberdade de movimento destas partículas impede que o plasma possua uma carga elétrica macroscópica, pois, o excesso de carga em uma determinada região, faz com que outras partículas carregadas de sinais opostos migrem para tal região pela força coulombiana, equilibrando a carga total do sistema (GOMES, 2011).

### II. Comprimento de Debye

Para que a condição de neutralidade macroscópica do item anterior se mantenha, o plasma deve ter uma capacidade de blindagem quando em seu interior surgirem perturbações de cargas elétricas. Em outras palavras, um plasma que não esteja sob influência de campos eletromagnéticos externos, não permitirá o surgimento em seu interior de um campo elétrico ( $\vec{E}$ ). Gomes (2011) ilustra esta situação considerando um eletrodo de simetria esférica, carregado positivamente e com potencial  $V_0$  (figura 1). Ao introduzir esse eletrodo no interior de um plasma, como já foi dito, as partículas do gás estão livres para se moverem no interior do plasma, e uma camada de elétrons se formará ao redor do eletrodo de modo a anular todo o seu potencial  $V_0$ , blindando o campo elétrico criado pelo eletrodo. A medida da espessura desta camada de nuvem de carga espacial é denominada de comprimento de Debye ( $\lambda_D$ ) (GOMES, 2011).

Figura 1 - Blindagem de potencial dentro de um plasma por uma esfera de Debye em função da distância  $r$ .



Fonte: GOMES (2011, p. 23).

O comprimento de Debye ( $\lambda_D$ ) foi deduzido matematicamente por Debye e pode ser medido através da equação (GOMES, 2011):

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 K_b T_e}{n_e e^2}} \quad (1)$$

Onde,  $T_e$  é a temperatura dos elétrons,  $n_e$  é a densidade eletrônica,  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade elétrica no vácuo e  $k_b$  é a constante de Boltzmann. Todo o conjunto, eletrodo e a camada de elétrons em volta do mesmo, formam a esfera de Debye com raio  $\lambda_D$ . Para a ocorrência de plasma o comprimento característico  $\lambda_D$  deve assumir um valor pequeno em relação ao volume do plasma como um todo. Caso contrário, o gás ionizado apresentaria uma carga líquida não nula e a condição de quase neutralidade não se aplicaria (RIDENTE, 2014). Considerando  $n_e \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  e  $T_e \approx 1 \text{ eV}$ , ordem de grandeza típica dos parâmetros de plasmas frios em pressão atmosférica, o comprimento de Debye é igual a  $\lambda_D \approx 0,7 \mu\text{m}$  (RIDENTE, 2014).

### III. Parâmetro de Plasma

O parâmetro de plasma ( $g$ ) é descrito analiticamente pela expressão (GOMES, 2011; BITTECOURT, 2004):

$$g = 1/n_e \lambda_D^3 \quad (2)$$

Esta expressão relaciona o número de partículas carregadas em um volume esférico de plasma de raio,  $\lambda_D$ , e a densidade eletrônica  $n_e$ . Para que o princípio de blindagem de Debye seja válido, a quantidade de partículas no interior da esfera de Debye deve assumir valores não muito pequenos, caso contrário o gás não apresentará comportamento coletivo de plasma, e dizemos que o gás se encontra ionizando e não possui característica de plasma. A condição  $g \ll 1$  considera-se um gás ionizado como plasma (GOMES, 2011; BITTENCOURT, 2004).

### IV. Frequência de Plasma

Uma outra manifestação do comportamento coletivo dos plasmas é a propagação de oscilações das partículas do plasma. Um plasma que não esteja sob efeito de um campo eletromagnético externo, caso surja em seu interior um campo elétrico retirando plasma do equilíbrio (neutralidade elétrica macroscópica), imediatamente haverá um rearranjo das cargas em razão das forças coulombianas de modo a restaurar o equilíbrio (RIDENTE, 2014). Este movimento restaurador destas partículas acontece com uma frequência de oscilação que pode ser descrita pela expressão (GOMES, 2011; BITTECOURT, 2004):

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (3)$$

Onde,  $m_e$  é a massa do elétron,  $n_e$  é a densidade eletrônica,  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade elétrica no vácuo e  $e$  é a carga elementar. Usa-se frequentemente a frequência do plasma como uma forma de medir a densidade de plasma (GOMES, 2011).

Caso o plasma não esteja totalmente ionizado (caso deste trabalho), os portadores de carga podem sofrer sucessivas colisões com as espécies neutras do meio. Se a

frequência típica destas colisões ( $\nu$ ), for muito menor do que a frequência do plasma ( $\omega_{pe}$ ), estas colisões binárias são pouco relevantes para as características macroscópicas do plasma. Entretanto, se a frequência destas colisões forem maior que a frequência do plasma,  $\frac{\omega_{pe}}{\nu} > 1$ , o gás ionizado se comportará de modo análogo a um gás (GOMES, 2011; BITTECOURT, 2004).

Embora grande parte da literatura aponte  $\frac{\omega_{pe}}{\nu} > 1$  condição necessária para se ter plasma, Ridente (2014) aponta que é possível em alguns casos a existência de plasma tendo todas as outras propriedades satisfeitas com exceção desta última.

### 3.2 Classificação dos plasmas

Para aplicações, métodos experimentais e descrição teórica mais adequado a um determinado tipo de plasma, há uma necessidade de este estar contido em um grupo com características semelhantes. Devido a ampla variedade de condições físicas que o plasma pode apresentar, não há um critério definido na literatura sobre a melhor maneira de classificá-lo. Como exemplo, podemos classificar o plasma em razão de seu intervalo de pressão, do tipo de gás com que é produzido, do modo como são produzidos, de sua geometria, do intervalo de densidade e temperatura eletrônicas, do tipo de processos microscópicos dominantes e dos tipos de equilíbrio físico-estatístico envolvidos etc. Somente do ponto de vista da temperatura eletrônica, os plasmas produzidos em laboratório possuem valores que variam de temperaturas próximas ao ambiente a valores comparáveis ao do interior das estrelas (RIDENTI, 2014). Do ponto de vista da densidade eletrônica temos valores que variam desde densidades da ordem de  $10$  elétrons por centímetro cúbico em plasmas interestelares, até densidades de  $10^{17}$  elétrons por centímetro em arcos voltaicos em alta pressão (RIDENTI, 2014).

Estes exemplos deixam claro o quão variadas podem ser as condições físicas nos plasmas. Neste estudo, para uma breve descrição teórica do plasma, este foi categorizado em dois tipos principais, plasma natural e plasma de laboratório, sendo que os plasmas de laboratório foram subdivididos em plasmas físicos, plasmas térmicos e plasmas frios.

### 3.2.1 Plasma natural

O plasma natural é o tipo mais presente em todo o universo, sendo encontrado em uma ampla escala de temperatura e pressão. Podemos citar como exemplo a coroa solar, a aurora boreal, os ventos solares, as nebulosas e a maioria dos objetos astronômicos (FARIAS 2006). Em nosso planeta podemos encontrar fontes naturais de plasma, como os raios das tempestades e as auroras na ionosfera terrestre (FELIPINI, 2005).

### 3.2.2 Plasma de laboratório

Os plasmas de laboratório ou plasmas artificiais, são plasmas produzidos por processos não naturais e podem ser classificados como, plasmas físicos, plasmas térmicos e plasmas frios.

#### 3.2.2.1 Plasmas físicos

Os plasmas físicos são plasmas de alta temperatura, superiores a 70 000 Kelvins (K), suas aplicações incluem fusão termonuclear para a produção de energia. No processo de fusão nuclear núcleos de átomos mais leves se fundem produzindo energia, para que a fusão ocorra é necessária uma colisão entre estes núcleos com energia suficiente para vencer a repulsão coulombiana. Tal processo é inviável através de aceleradores de partículas, pois, ao fim do processo se consome mais energia do que foi produzido. No entanto, é possível conseguir ganho de energia fazendo o processo de fusão em reatores chamados *tokamak*. Dentro destes reatores é contido plasma que chega a temperaturas superiores a  $10^8$  K, fornecendo energia suficiente para que o Deutério e Trítio (isótopos de hidrogênio) vençam a barreira coulombiana e se fundam (GALVÃO, 2006).

#### 3.2.2.2 Plasmas térmicos

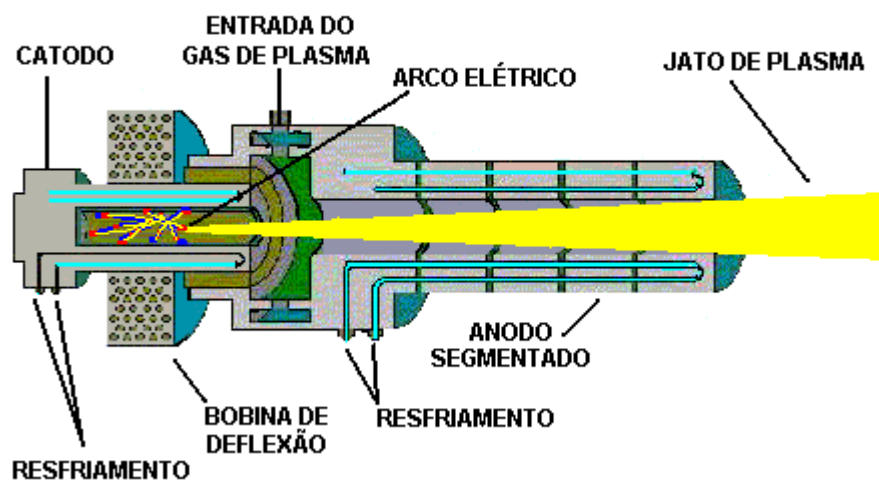
Os plasmas térmicos ou plasmas quentes em geral caracterizam-se pela alta densidade e proximidade entre a temperatura dos elétrons ( $T_e$ ) com a temperatura de



partículas pesadas ou temperatura do “gás” ( $T_g$ ), isto é, o estado termodinâmico do plasma é próximo do equilíbrio, ou, de maneira mais precisa, do equilíbrio termodinâmico local (*Local Thermodynamic Equilibrium* (LTE)). A temperatura dos plasmas térmicos pode variar de 5 000 K a 50 000 K em pressões próximas à atmosférica (GASPERI, 2008).

O plasma térmico pode ser produzido adicionando-se energia térmica ou elétrica às partículas constituintes do gás, o objetivo é proporcionar a dissociação de elétrons dos átomos ou moléculas. Diversas técnicas são utilizadas para tais mecanismos. Uma destas técnicas consiste em gerar um arco elétrico, através da passagem de corrente elétrica junto a um gás entre um catodo e um anodo, o gás se transforma em plasma, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Formação de plasma térmico por descarga elétrica.



Fonte: FEUP (2015).

A interação entre o gás e os arcos elétricos de alta intensidade resulta nos chamados “jatos de plasma”. Ao passar pela região onde existem arcos elétricos de alta intensidade o gás sofre sucessivas colisões de elétrons da corrente de descarga, essas colisões “arrancam” elétrons dos átomos e moléculas constituintes do gás ionizando-o e formando o plasma (FELIPINI, 2005). Existem variantes deste processo em função de aplicações específicas, mas, em geral estão fundamentadas neste princípio.

Outra maneira de se produzir plasma térmico é adicionando energia térmica a um gás. Quando um gás é aquecido, atingindo altas temperaturas ocorrem mudanças em suas

propriedades. Por volta de 2 273 K as moléculas que compõem o gás começam a se dissociar em átomos. Em cerca de 3 273 K, devido as altas energias transferidas para os átomos proporcionando altas vibrações e colisões entre eles, estes começam a perder elétrons, neste processo de ionização o gás se transforma em plasma (GASPERI, 2008).

Em razão das altas temperaturas alcançadas (entre 5.000K e 50.000K), o plasma térmico possui diversas aplicações industriais, corte de metais, soldagem, produção de aços especiais e de metais refratários, reciclagem de alumínio, deposição de partículas em substratos, deposição de vapor químico, fusão de vidro, aquecimento de produtos, tratamento de lixo hospitalar, destruição de materiais tóxicos, entre outros (ROCHA, 2009; FELIPINI, 2005).

### 3.2.2.3 Plasmas frios

O plasma frio também chamado de plasma não térmico é caracterizado principalmente por sua baixa temperatura, próxima a ambiente ( $\sim 300\text{K}$ ), isto ocorre devido ao plasma encontrar-se em não equilíbrio termodinâmico (*Non-Local Thermodynamic Equilibrium* (N-LTE)), onde a temperatura das partículas pesadas ou temperatura do “gás” ( $T_g$ ), é muito menor que a temperatura dos elétrons (na ordem de 1 elétron-volt (eV)) (RIDENTI, 2014), em outras palavras  $T_e \gg T_g$ . No plasma (N-LTE) os elétrons de maior energia estão envolvidos em algumas colisões elásticas (quando ocorre conservação da energia e do momento linear dos corpos envolvidos na colisão) com íons pesados, enquanto que a maioria dos elétrons choca-se com estes íons em colisões inelásticas (quando ocorre conservação apenas do momento linear dos corpos envolvidos na colisão), produzindo espécies excitadas, radicais e íons. Desta forma as partículas pesadas, quando comparadas com os elétrons, possuem um caráter quase estático, pois sua temperatura de vibração permanece próximo do ambiente e com menor energia que elétrons, como estas partículas pesadas regem a temperatura do plasma, temos então que a temperatura deste é próxima da ambiente (NASCIMENTO NETO, 2013). Devido a essa diferença entre  $T_e$  e  $T_g$ , este tipo de plasma também é chamado de plasma de duas temperaturas.

O plasma a frio geralmente é obtido aplicando uma diferença de potencial entre dois eletrodos, geralmente de maneira pulsada. Em um sistema hermeticamente fechado

a uma pressão suficientemente baixa, elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico. Devido à baixa pressão existe muito espaço livre para que estas espécies adquiram rapidez e colidam em alta velocidade com os átomos do gás, dissociando-os causando a ionização destes e a liberação de mais partículas carregadas livres que também serão acelerados formando assim um processo “cascata” gerando o plasma (PEREIRA & THEODORO, 2007).

O plasma a baixa pressão possui aplicações como controle de poluição, na remoção de compostos orgânicos voláteis (COVs), a geração de ozônio e lâmpadas. Entretanto este sistema necessita de sistemas de vácuo que encarecem e limitam a escala dos processos, além de não tratar materiais sensíveis a baixa pressão e não poder tratar diretamente um material em uma região pontual (NASCIMENTO NETO, 2013; GASPERI, 2008).

Recentemente tem-se obtido plasmas frios à pressão atmosférica (objeto de estudo deste trabalho), na última década este processo tem sido visto de forma bem positiva e grande atenção tem se dado a essa tecnologia, pois ela pode superar algumas desvantagens presentes no plasma à baixa pressão e no plasma térmico, possibilitando várias novas aplicações (NASCIMENTO NETO, 2013).

A seguir, uma breve discussão sobre algumas das diversas aplicações do plasma atmosférico como, esterilização, decomposição de compostos orgânicos voláteis (incluindo também a destruição de outros tipos de resíduos) e algumas outras aplicações tecnológicas.

### **3.3 Aplicações do plasma frio a pressão atmosférica**

#### **3.3.1 Esterilização**

O conceito de esterilização é um método que tem por finalidade remover ou destruir formas de vida microscópicas, presentes ou com capacidade de desenvolver-se durante os estágios de armazenamento e/ou utilização do produto considerado (MOREIRA, 2006).

De maneira mais ampla, os métodos esterilizantes podem ser divididos em físicos, químicos e físico-químicos. Métodos físicos são principalmente o calor úmido ou seco

de vapor saturado e radiação (raios gama). Os métodos químicos são banhos ou lavagens que utilizam glutaraldeído, formaldeído e ácido peracético. Os métodos físico-químicos envolvem principalmente processos que utilizam de forma conjunta os dois fatores anteriores, como o uso de esterilizador por óxido de etileno, vapor a baixa pressão, formaldeído e processos com gases ionizados (plasma) (MOREIRA, 2006).

Os processos de esterilização envolvendo plasma frio oferecem diversas vantagens quando comparado aos demais métodos, pois apresentam grande potencial de redução da carga microbiana, além do mais, este processo pode ocorrer em temperatura ambiente, podendo ser utilizado em materiais termossensíveis, e não utilizam gases tóxicos (MOREIRA, 2006). Vale ressaltar que, por exemplo, o processo de esterilização por óxido de etileno libera resíduos tóxicos e cancerígenos, e ainda pode envolver diluentes que contribuem para destruição da camada de ozônio. Enquanto a esterilização por plasma elimina apenas oxigênio, água e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), podendo assim ser considerado como ambientalmente corretos. Além disso, sua instalação não requer altos custos, avançados níveis de segurança e treinamento de pessoal, como, por exemplo, ocorre em sistemas de esterilização por radiação ionizante. Todos esses fatores associados proporcionam segurança ao ambiente e aos operadores (MOREIRA, 2006).

Quanto ao uso de plasma de peróxido de hidrogênio, onde o processo de produção se iguala aos métodos de produção de plasma frio à baixa pressão citados anteriormente, o Ministério da Saúde (2001) aprova seu uso como agente esterilizante e afirma que:

Os radicais livres gerados no plasma de peróxido de hidrogênio apresentam-se com cargas negativas e positivas, que excitados tendem a se reorganizar, interagindo com moléculas essenciais ao metabolismo e reprodução microbianos, ligando-se de maneira específica às enzimas, fosfolipídeos, DNA e RNA. Essa reação química é extremamente rápida, viabilizando o processo de esterilização em curto espaço de tempo. É indicado para esterilização de artigos termossensíveis. O ciclo de esterilização corre em torno de 1 hora. É compatível com a maioria dos metais, plásticos, vidros, borrachas, acrílicos e incompatível com celulose ferro. O produto final é água e oxigênio, não oferecendo, portanto toxicidade para os profissionais e clientes (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2001, p.25).

O método de esterilização usando plasma frio tem entre outras vantagens o fato de realizar uma rápida reação química com as unidades celulares, por meio dos radicais contidos no plasma e pela produção de ozônio. Viabilizando assim o processo de esterilização em curto espaço de tempo, além disso, o processo não requer equipe específica, nem controle ou monitoração exaustiva (MOREIRA, 2006; ROCHA, 2009).

### **3.3.2 Decomposição de compostos orgânicos voláteis (COVs)**

Compostos orgânicos voláteis (COVs) também chamados de componentes orgânicos voláteis, são compostos químicos presentes em uma variedade de materiais, eles possuem alta pressão de vapor e transformam-se em gás ao entrar em contato com a atmosfera, citamos como exemplo os compostos decorrentes da evaporação/combustão de combustíveis fósseis, particularmente os chamados BTEX (benzeno tolueno, etilbenzeno e xilenos), estes constituem um grave problema a qualidade de vida quando presentes em áreas urbanas por dois fatores principais, sua contribuição significativa na formação de oxidantes, como ozônio e nitrato peroxiacetilo (PAN), e por seus efeitos nocivos à saúde humana (MACHADO, et al, 2015)

Um processo bastante utilizado para a destruição destes compostos é o processo utilizando plasma. Através da aplicação de uma série de pulsos de alta tensão é gerado plasma em um recipiente contendo os COVs. Uma vez gerado o plasma, os elétrons livres colidem com as espécies do gás, criando espécies quimicamente ativas conhecidas como radicais. Estes radicais reagem com moléculas do fluxo de poluentes inseridos dentro do tubo de quartzo onde estão inseridos os compostos, quebrando-as e formando compostos menos perigosos ou mais facilmente manipuláveis (MACHADO & CUBAS, 2012; MACHADO, et al, 2015).

### **3.3.3 Outras aplicações tecnológicas**

O plasma atmosférico possui diversas aplicações tecnológicas, como o tratamento de superfícies de polímeros alterando suas propriedades sendo capaz de modificar a maneira como estes polímeros reagem com água, óleo ou outros reagentes,

produzindo efeitos como adesão, hidrofobicidade, hidrofiliabilidade, oleofobicidade (ROCHA, 2009).

Há estudos sobre aplicações de plasma atmosférico em madeira tornando-a impermeável a água contribuindo também para o controle de insetos (ROCHA, 2009). Outras aplicações dos plasmas atmosféricos incluem a produção de ozônio, excitação de lasers de CO<sub>2</sub>, deposição de filmes finos, modificação de superfícies entre outras (ROCHA, 2009).

Os resultados obtidos com algumas aplicações de plasma frio à pressão atmosférica realizadas com o reator deste trabalho, culminaram com a produção de um trabalho de conclusão de curso da aluna do curso de medicina veterinária da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) Lais Regina Ferreira Magnago, denominado “Efeito do plasma atmosférico frio em cultura de microrganismos da microbiota oral canina” (MAGNAGO, 2018), onde, o efeito esterilizante do plasma foi comprovado.

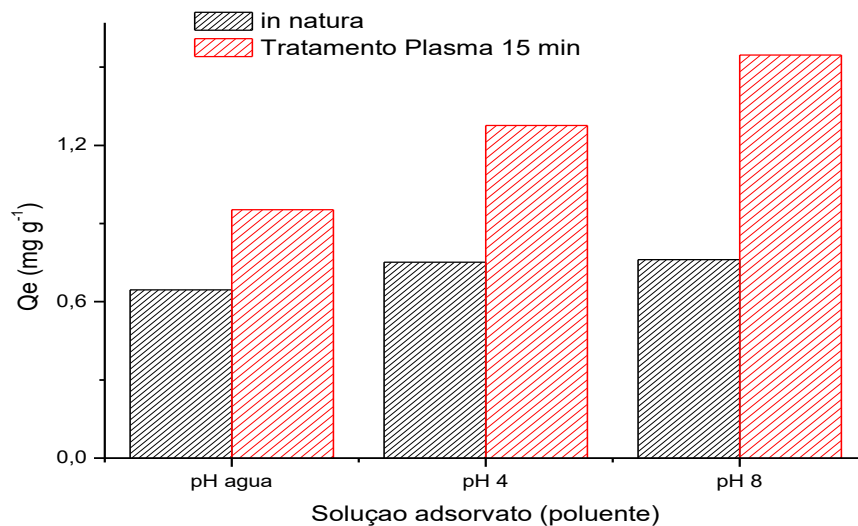
Em decorrência deste trabalho, os estudos do efeito esterilizante do plasma está tendo continuidade por meio do subprojeto de iniciação científica “Utilizações na Medicina Veterinária para o plasma frio-CAP (CAPMEDVET 7747/2017)” orientado pelo professor Dr. Marcos Santos Zanini do departamento de medicina veterinária da UFES, e pela aluna do curso de medicina veterinária Lívia Martino Duarte. Ambos os estudos e mais o trabalho produzido a partir da aplicação do plasma em mangas da variedade Coquinho (ALVES, 2017) demonstraram o efeito esterilizante do plasma frio.

Além disso, estudos recentes com a aplicação de plasma frio em Esmectita, realizados com o reator utilizado neste estudo, mostraram um efeito de hidrofobicidade da argila por ação do plasma frio auxiliando na adsorção de algumas substâncias, como, por exemplo, antibióticos.

Durante o tratamento com plasma, espécies quimicamente ativas, como hidroxila, carbonila e ácido carboxílico do antibiótico sulfanilamida, são inseridas na superfície do adsorventes, que fornecem uma grande interação com a argila provocando um aumento na capacidade de adsorção (SHEN et al., 2008). Quando aplicado para o trabalho em estudo permitiu observar que a aplicação do plasma para modificação das estruturas da esmectita foram satisfatórias, pois, observou-se o aumento da

capacidade de adsorção ( $Q_e$  em relação à quantidade de adsorvato adsorvido por unidade em massa do adsorvente  $\text{mg g}^{-1}$ ), visto na Figura 3.

Figura 3 - Relação da quantidade de sulfanilamida adsorvida por unidade de massa da argila utilizada in natura e com tratamento de plasma a frio.



Fonte: Próprio autor.

### 3.4 Parâmetros do plasma

Graças as diversas vantagens do plasma frio à pressão atmosférica, necessitamos classifica-los para as devidas aplicações. A caracterização dos plasmas é feita através de suas principais propriedades físicas, são elas: densidade eletrônica, temperatura de excitação e temperatura do gás. A seguir, essas propriedades serão brevemente discutidas.

#### 3.4.1 Densidade eletrônica ( $n_e$ )

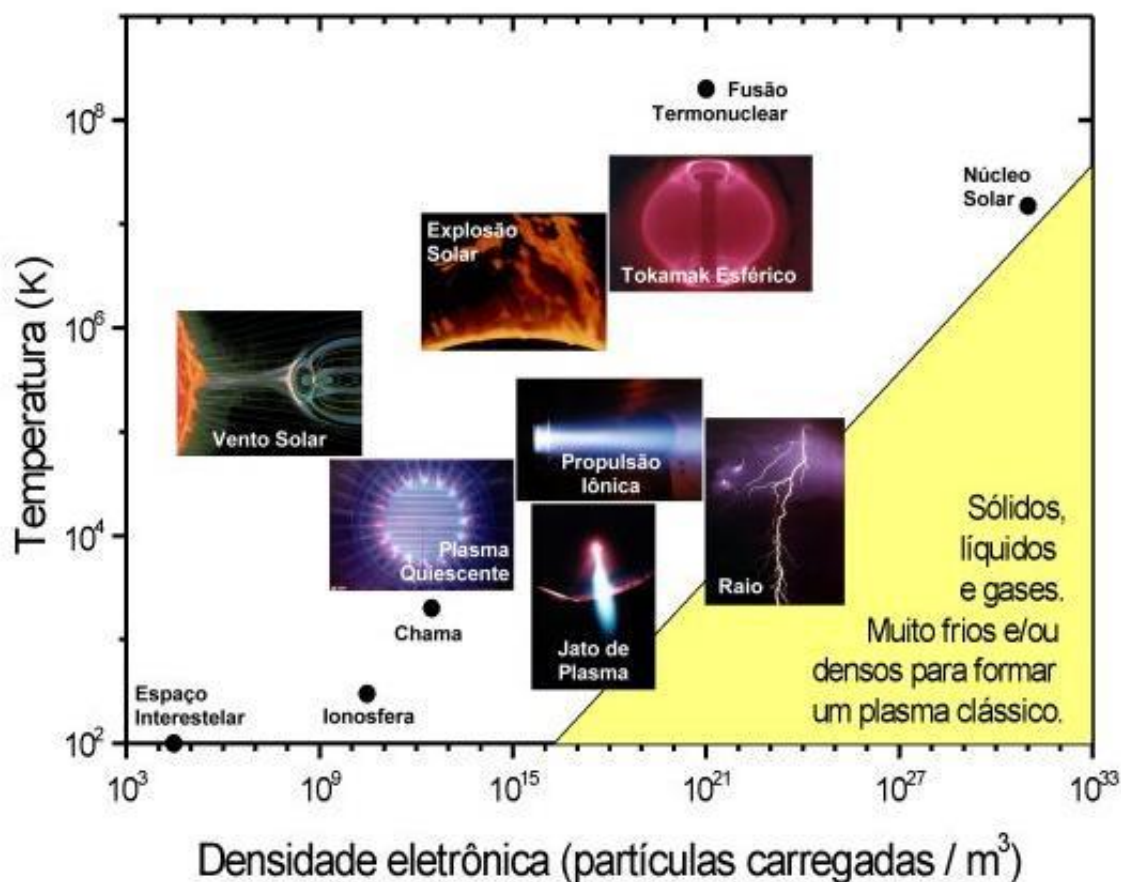
A densidade eletrônica ou densidade de elétrons relaciona o número de elétrons livres contidos em uma unidade de volume de plasma (volume expresso em  $\text{cm}^3$ ). Em outras palavras, esta densidade é a razão do número de elétrons livres por volume de plasma.

Plasmas tanto naturais quanto de laboratório possuem uma ampla gama de densidade, esses valores variam mais do que 30 ordens de magnitude (LUZ, 2012).

### 3.4.2 Temperatura do gás ( $T_g$ )

A temperatura do gás está associada à energia cinética média dos íons e partículas neutras. A temperatura cinética das partículas “pesadas” do plasma será chamada de “temperatura do gás” uma vez que é a energia cinética destas partículas que determinam a temperatura do gás (NASCIMENTO, 2013). A temperatura dos plasmas pode variar mais do que 7 ordens de magnitude (LUZ, 2012) como pode ser visto na Figura 4, nesta figura é mostrado também a densidade de certos tipos de plasma.

Figura 4 – Temperatura e densidade eletrônica típicos de alguns tipos de plasma.



Fonte: LUZ (2012).



### 3.4.3 Temperatura de excitação ( $T_{exc}$ )

A temperatura de excitação ou temperatura eletrônica de excitação de um plasma é representada pela energia necessária para excitar átomos e moléculas de um estado de energia para outro (GOMES, 2011). Esta energia é geralmente expressa em elétron-volt (eV), a relação entre energia e temperatura é dada pela constante de Boltzmann podendo ser escrita como  $E = k_b T$ , onde  $E$  representa a energia,  $k_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a escala de temperatura de Kelvin.

### 3.5 Equilíbrios termodinâmicos

O plasma é formado por um conjunto de fótons e de partículas massivas, como os átomos neutros, íons e elétrons. Para que se tenha a condição de plasma é necessário que uma porção dos íons e elétrons estejam dissociados dos átomos que os formam (RIDENTI, 2014). A energia total do sistema é a soma da energia distribuída nos diversos graus de liberdade das diferentes espécies deste sistema. Independentemente do tipo de interação entre os diversos tipos de partículas do sistema, a probabilidade de ocorrer qualquer processo físico é igual à probabilidade de ocorrer o processo inverso (OLIVEIRA FILHO, 2011). A seguir serão discutidas algumas propriedades esperadas de um plasma em equilíbrio termodinâmico (*Thermodynamic Equilibrium* (TE)). Essa condição, embora só possível em plasmas no interior de estrelas ou em explosões muito quentes, serve de ponto de partida para discussão de algumas formas de desvio de equilíbrio, em particular o caso dos plasmas frios em pressão atmosférica. Nos plasmas TE e LTE<sup>1</sup>, a temperatura (energia cinética média) dos elétrons ( $T_e$ ) é aproximadamente igual temperatura das partículas pesadas (temperatura associada à energia cinética média dos íons e partículas neutras) ( $T_g$ ), em outras palavras ( $T_e \approx T_g$ ). Já os plasmas N-LTE a

---

<sup>1</sup> *Local Thermodynamic Equilibrium (LTE) são meios em equilíbrio termodinâmico local este tipo de equilíbrio será melhor descrito na seção 3.5.2.*

temperatura dos elétrons é muito superior a temperatura das partículas pesadas, ( $T_e > T_g$ ) (SISMANOGLU, 2010).

### 3.5.1 Equilíbrio termodinâmico (*Thermodynamic Equilibrium (TE)*)

Plasmas em equilíbrio termodinâmico apresentam partículas materiais e radiação (radiação eletromagnética) na mesma temperatura (GOMES, 2011), e podem em princípio, ser completamente compreendidos unicamente a partir das leis da termodinâmica e da estatística de equilíbrio (RIDENTI, 2014). Seu estado macroscópico é completamente descrito pela densidade de massa, temperatura e a composição química. Através da termodinâmica e da mecânica estatística podemos determinar a distribuição das velocidades das partículas (Lei de Maxwell), a distribuição dos estados excitados (Lei de Boltzmann), a relação entre as densidades dos estados iônicos subsequentes (Lei de Saha) e por último, podemos determinar o gás de fótons (lei da radiação de Planck) (GOMES, 2011).

#### 3.5.1.1 Lei de Maxwell

Também conhecido como equilíbrio de Maxwell-Boltzmann, o processo de colisão entre as partículas massivas do plasma conduzem o sistema a um estado de equilíbrio caracterizado por uma distribuição  $f_M(\varepsilon, T_{cin})$  da energia cinética  $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$  das partículas, onde  $m$  e  $v$  representam, respectivamente, a massa e o módulo da velocidade de translação das partículas. Em termos da energia  $\varepsilon$ , essa distribuição pode ser escrita como (RIDENTI, 2014):

$$f_M(\varepsilon, T_{cin}) = \frac{2\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\pi}(k_B T_{cin})^{3/2}} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T_{cin}}\right) \quad (4)$$

Onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T_{cin}$  é a temperatura do meio graças a sua energia cinética.

### 3.5.1.2 Lei de Boltzmann

A distribuição de Boltzmann permite calcular a função distribuição para um número fracionário de partículas  $N_i/N$  ocupando um conjunto de estados  $i$  cada um dos quais tem energia  $E_i$  (EISBERG & RESNICK, 1979). Vamos considerar no nosso caso um sistema com  $r$  tipos de espécies, cada qual com uma densidade  $n_r$ , a densidade total é dada pela soma  $n = \sum_r n_r$  das densidades individuais  $n_r$ . Consideremos também que as espécies possuem graus de liberdade internos, de maneira mais ampla podemos descrever o sistema através da densidade  $n_{r,i}$ , representando o número de partículas  $r$  no estado  $i$  por unidade de volume é  $n_r = \sum_i n_{r,i}$ . Logo, para uma dada espécie  $r$ , a condição de equilíbrio impõe uma distribuição mais provável para a população dos estados  $i$ , conhecida como distribuição de Boltzmann (RIDENTI, 2014):

$$\frac{n_{r,i}}{n_r} = \frac{g_{r,i} \exp(-E_{r,i}/k_B T_{exc})}{Z} \quad (5)$$

O termo  $T_{exc}$  representa a temperatura de excitação dos elétrons,  $g_{r,i}$  é o peso estatístico ou degeneração do estado  $i$ ,  $E_{r,i}$  é a sua energia, e  $Z$  é chamada função partição, a qual pode ser tratada como sendo (RIDENTI, 2014):

$$Z = \sum_i g_{r,i} \exp \left( -\frac{E_{r,i}}{k_B T_{exc}} \right) \quad (6)$$

A distribuição de Boltzmann garante um detalhamento no balanço de processos de excitação e de-excitação dos estados excitados, e tem validade no intervalo de temperatura onde os efeitos quânticos possam ser ignorados (intervalo de temperatura dos plasmas estudados neste trabalho) (RIDENTI, 2014; EISBERG & RESNICK, 1979).

### 3.5.1.3 Lei de Saha

Frequentemente usada em astronomia para interpretar os espectros das estrelas, a lei do equilíbrio de Saha descreve o número de átomos por unidade de volume em um grau de ionização  $i + 1$  em relação ao grau  $i$ , para um gás em equilíbrio termodinâmico

local (GOMES, 2011). Através do equilíbrio de Saha é possível relacionar as densidades das espécies envolvidas em uma reação do tipo (RIDENTI, 2014):



Como

$$\frac{n_A n_B}{n_C} = \frac{Z_A Z_B}{Z_C} \left( \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) \frac{(2\pi k_B T_{reac})^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp \left( -\frac{E_{AB} - \Delta E_{AB}}{k_B T_{reac}} \right) \quad (8)$$

Onde  $E_{AB}$  é a energia de reação,  $\Delta E_{AB}$  é a diminuição da energia de reação devido a interação com outras partículas do plasma e  $n_A, n_B$  e  $n_C$ , e  $Z_A, Z_B$  e  $Z_C$  é a densidade e o número atômico das espécies A, B e C respectivamente e  $T_{reac}$  representa a temperatura de reação. A dependência na densidade de elétrons, se dá porque as excitações e des-excitações ocorrem por radiação e por colisão. A probabilidade de uma colisão é proporcional a densidade de elétrons no meio. Ambos os processos dependem da temperatura do meio ( $T$ ), e como o meio está em equilíbrio termodinâmico vale a relação (RIDENTI, 2014):

$$T = T_{par} = T_{rad} = T_{exc} = T_{cin} = T_{reac} \quad (9)$$

Onde  $T_{par}$  representa a temperatura da “parede” do sistema e  $T_{cin}$  é a temperatura descrita pela energia cinética das partículas do sistema.

#### 3.5.1.4 Lei da radiação de Planck

Ao considerar o plasma em equilíbrio termodinâmico, este pode ser interpretado como um sistema contido em um corpo negro cujas paredes estão a uma temperatura  $T_{par}$ . Nessa condição, a taxa de absorção da radiação é igual à taxa de emissão para toda frequência  $\nu$ , pois o campo de radiação está em equilíbrio. O campo de radiação pode ser considerado isotrópico e a densidade espectral de energia  $u(\nu, T_{rad})$  é dada pela lei de Planck (RIDENTI, 2014):

$$u(\nu, T_{rad}) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_b T_{rad}}\right)} \quad (10)$$

$h$  é a constante de Planck.

### 3.5.2 Equilíbrio termodinâmico local (*Local Thermodynamic Equilibrium (LTE)*)

Em um sistema real a radiação produzida por um certo volume de plasma pode facilmente escapar do sistema. A perda radiativa representa um fluxo de energia para fora do sistema o que acontece principalmente nas fronteiras e pode afastar o plasma da condição de equilíbrio. Esta perda de energia nas fronteiras pode acontecer em certas faixas de frequência e afetar a lei de distribuição de Planck. Contudo, se essa perda de energia radiativa é pequena em relação à troca de energia entre as partículas materiais (elétrons, íons e átomos nêutrons) é possível que os balanços de Maxwell, Boltzmann e Saha se mantenham e com isso, átomos nêutrons, elétrons e íons têm a mesma temperatura, este tipo de equilíbrio é considerado equilíbrio termodinâmico local (RIDENTI, 2014 OLIVEIRA FILHO, 2011).

### 3.5.3 Plasmas fora do equilíbrio termodinâmico (*Non-Local Thermodynamic Equilibrium (N-LTE)*)

Caso o plasma não satisfaça as condições de LTE, ou seja, o sistema perca o equilíbrio de Plank e mais o equilíbrio de Saha ou Boltzmann, consideramos o sistema como estando fora do equilíbrio termodinâmico (N-LTE). Também é possível para este caso usar as leis da mecânica estatística, embora para este sistema as seções de choque dos processos de interação e os coeficientes de emissão e absorção radiativa precisam ser conhecidos. Estes coeficientes de emissão e absorção radiativa também podem ser calculados ou determinados experimentalmente. No entanto, muitas das vezes não é possível resolver esse sistema sem nenhuma simplificação (RIDENTI, 2014).

### 3.6 Espectroscopia óptica de emissão (EOE)

Para a caracterização de propriedades físicas de plasmas como, densidade de elétrons, temperatura do gás e temperatura de excitação, podemos empregar técnicas como a imersão de sondas no plasma ou técnicas como a espectroscopia óptica de emissão (EOE).

Principalmente quando o plasma possui tamanho reduzido (caso deste estudo) se faz necessário o uso de diagnósticos não perturbativos como é o caso da EOE, pois a grandeza a ser analisada é a radiação emitida pelo sistema físico que se pretende estudar, sem que, portanto, sejam introduzidas interferências a este sistema (GOMES, 2011). Sondas para caracterização imersas no plasma, possuem dimensões da ordem de milímetros e geram perturbações e ruídos. Para se utilizar uma sonda, de modo que sua perturbação provocada no meio não seja relevante, esta deveria ter dimensões manométricas (OLIVEIRA, 2011). Ademais devido aos radicais formados e pela temperatura de alguns plasmas a ponta da sonda pode ser corroída. Contudo sondas ainda são bastante utilizadas em plasmas frios a baixa pressão, que possuem volume relativamente grande, de modo que a distorção causada pela mesma seja desprezível.

Na área de Física Atômica e Molecular, são estudados os diferentes tipos de espectros obtidos a partir de descargas elétricas em gases, são eles: espectros rotacionais (associados com moléculas), vibracionais (associados com moléculas) e eletrônicos (associados com moléculas e átomos) (SOUZA CORRÊA, 2009). Os espectros puramente rotacionais possuem faixa de excitação na região de frequência de micro-ondas (MO) e radiofrequência (RF). Já os espectros vibracional e rotacional são excitados na faixa do infravermelho (IF). Finalmente, as transições eletrônicas são excitadas nas regiões do visível (VIS) ao ultravioleta (UV) (SOUZA CORRÊA, 2009).

Com isso, este capítulo descreve algumas propriedades de espectros de emissão atômicas, de átomos e moléculas diatômicas bem como o alargamento de linhas espectrais que nos darão suporte para a análise da emissão do plasma.

### 3.6.1 Espectros Atômicos

A estrutura atômica é representada através de cinco grandezas (EISBERG & RESNICK, 1979):

- Nível principal de energia do átomo ( $n = 1, 2, 3, \dots$ );
- Momento angular do elétron em torno do núcleo atômico ( $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$ ); em espectroscopia a notação utilizada é:  $l = s, p, d, f, \dots$ ;
- Número quântico orbital magnético ( $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ );
- Número quântico de spin eletrônico ( $s = \pm 1/2$ );
- Número quântico de spin magnético ( $m_s = \pm 1/2$ ).

As subcamadas atômicas são representadas por  $nl$ . Cada subcamada possui um número máximo de população de elétrons dado por  $2(2l + 1)$  (OLIVEIRA, 2011).

Caso exista um acoplamento spin-orbita, define-se o momento angular total ( $\vec{J}$ ) como a soma do spin eletrônico total ( $\vec{S}$ ) como o momento orbital eletrônico total ( $\vec{L}$ ). Com  $L = 1, 2, 3, \dots$  (em espectroscopia  $S, P, D, \dots$ ) ocorre uma multiplicidade, pois para cada valor de ( $\vec{L}$ ) existem  $2(S + 1)$  valores de  $\vec{J}$ . Um estado eletrônico de um átomo é representado da seguinte maneira:  $^{2s+1}L_J$  (OLIVEIRA, 2011; RIDENTI, 2014).

### 3.6.2 Regras de seleção para transições atômicas e energia das transições

As transições atômicas obedecem às seguintes regras de seleção:

- $\Delta L = \pm 1$ , (para qualquer  $\Delta n$ );
- $\Delta S = 0$ ;
- $\Delta J = 0, \pm 1$ .

A energia total de uma transição se dá pela diferença de energia do nível superior e a energia do nível inferior. A energia total de um nível atômico  $n$  de um átomo hidrogenóide é dada pela expressão (EISBERG & RESNICK, 1979):

$$E_n \approx 13,6 \frac{Z_n^2}{n^2} \quad (11)$$

Em que  $Z_n$  representa o número atômico do elemento químico analisado.

### 3.6.3 Intensidades das linhas espectrais em transições atômicas

Um átomo excitado em um nível de energia  $n$  ao decair para um nível inferior  $m$ , emite radiação com comprimento de onda  $\lambda$  e intensidade  $I$ . A intensidade da radiação emitida na transição  $n \rightarrow m$  é dada por (OLIVEIRA, 2011; EISBERG & RESNICK, 1979):

$$I_{nm} = N_n A_{nm} h \nu_{nm} \quad (12)$$

Onde,  $N_n$  é a população de átomos do estado superior ( $n$ ),  $A_{nm}$  é a probabilidade de transição entre os níveis  $n$  e  $m$  (coeficiente de Einstein),  $h$  é a constante de Planck e  $\nu_{nm}$  é a frequência da radiação emitida pela transição entre os níveis  $n$  e  $m$ .

Para um sistema em equilíbrio termodinâmico completo ou local, é possível descrever a razão entre a população de átomos do estado inferior e a população do estado superior pela distribuição de Boltzmann (OLIVEIRA, 2011).

### 3.6.4 Intensidades das linhas espectrais em transições moleculares

A intensidade de uma linha de uma transição  $n \rightarrow m$  em espectros de emissão moleculares é dada por (OLIVEIRA, 2011; EISBERG & RESNICK, 1979):

$$I_{nm} = N_n A_{nm} h \nu_{nm} \quad (13)$$

Onde,  $N_n$  é a população molecular do estado superior rotacional ( $n$ ),  $A_{nm}$  é a probabilidade de transição entre os níveis rotacionais  $n$  e  $m$  (coeficiente de Einstein),  $h$  é constante de Planck e  $\nu_{nm}$  é a frequência da radiação emitida pela transição entre os níveis  $n$  e  $m$ .



Considerando o sistema em TE ou LTE,  $N_n$  pode ser expresso como (OLIVEIRA, 2011):

$$N_n = N_0 e^{\frac{-E_n}{k_B T_g}} \quad (14)$$

Sendo  $N_0$  constante,  $E_n$  a energia do nível superior ( $b$ ) e  $T_g$  a temperatura do gás.

Substituindo a equação (16) na equação (15) é possível descrever a intensidade da linha em função da temperatura do gás (OLIVEIRA, 2011):

$$I_{nm} = N_n A_{nm} h \nu_{nm} N_0 e^{\frac{-E_n}{k_B T_g}} \quad (15)$$

### 3.6.5 Alargamentos de linhas espectrais

Por meio da análise do espectro de emissão óptica podemos desenvolver o estudo no plasma de parâmetros como densidade de elétrons, temperatura de excitação e temperatura do gás, além de outros (SISMANOGLU, 2010). Quando um átomo se encontra excitado em um nível de energia  $n$  e decai para um nível inferior  $m$ , ele libera radiação de intensidade  $I_{nm}$  e com uma frequência específica correspondente ao nível  $n$ . Esta linha de emissão está sujeita a sofrer processos de alargamento devido a mecanismos físicos. Assim, é importante que se faça um estudo teórico dos diversos processos de alargamento destas linhas espectrais e suas respectivas contribuições para o alargamento resultante de uma determinada linha para que possamos obter resultados dos parâmetros do plasma (SISMANOGLU, 2010).

Nesta seção serão estudados os tipos de alargamentos mais comuns, são estes: Doppler, natural e por pressão (Stark, van der Waals e ressonante) (SISMANOGLU, 2010; OLIVEIRA, 2016). O estudo de linhas espectrais já é muito usado em astronomia em parâmetros estelares, e recentemente está sendo empregada também em estudo de plasmas e microplasmas.

#### 3.6.5.1 Alargamento Doppler

O alargamento Doppler é uma consequência do movimento randômico das partículas do gás. Em princípio, o movimento térmico dos átomos emissores do plasma, causa

um efeito observado em uma linha de radiação. Para um efeito Doppler não desprezível o átomo deve ter uma velocidade considerável no instante da irradiação da luz. Se  $u$  é a velocidade do átomo e  $\theta$  é o ângulo entre  $u$  e a direção de observação, a frequência da luz será mudada por uma quantidade  $\Delta\nu$ , dada pela expressão clássica (SISMANOGLU, 2010; OLIVEIRA, 2011).

$$\Delta\nu = \frac{v_0 u \cos\theta}{c} \quad (16)$$

Onde  $v_0$  é a frequência emitida pelo átomo com velocidade zero ( $u = 0$ ), e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo.

Considerando uma distribuição maxwelliana de velocidades, a intensidade relativa da radiação emitida ( $I$ ) em função da frequência, é dada por SISMANOGLU, 2010; OLIVEIRA, 2011):

$$I(\nu) = I_0 e^{\left(-\frac{Mc^2}{2RT\nu^2}(\nu-\nu_0)^2\right)} \quad (17)$$

Em que  $M$  é o peso atômico,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

A Largura Completa a Meia Altura do Máximo (em inglês *FWHM = Full Width at Half Maximum*) ou simplesmente “largura de linha” ou então “largura à meia altura”, ( $\Delta\nu_{Doppler}$ ) é obtida do perfil gerado, pela equação (17) obtém-se:

$$\Delta\nu_{Doppler} = 2 \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M} \ln(2)} = 7,17 \times 10^{-17} v_0 \sqrt{\frac{T(k)}{M(g.mol^{-1})}} \quad (18)$$

Através da relação  $v_0 \lambda_0 = c$ , que leva a  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta\nu}{v_0}$  o alargamento espectral por efeito Doppler pode ser escrito em relação ao comprimento de onda (OLIVEIRA, 2011):

$$\Delta\lambda_{Doppler} = 7,17 \times 10^{-17} \lambda_{si} \sqrt{\frac{T(k)}{M(g.mol^{-1})}} \quad (19)$$

Onde  $\lambda_{si}$  é o comprimento de onda da transição estudada.

### 3.6.5.2 Alargamento natural

O alargamento natural existe devido ao tempo de vida finito dos átomos no estado excitado, sendo uma consequência do princípio da incerteza de Heisenberg aplicado nas energias dos estados iniciais e finais de uma transição. Caso o átomo emissor permaneça por um tempo  $\Delta t$  em um determinado nível, podemos associar a ele uma incerteza dada pela expressão (OLIVEIRA, 2011):

$$\Delta E = \frac{h}{4\pi\Delta t} \quad (20)$$

Associando uma incerteza a um nível superior a essa transição como sendo:

$$\Delta E_n = \frac{hc\Delta\lambda_n}{\lambda_n^2} \quad (21)$$

Podemos expressar que o tempo  $\Delta t_{mn}$  gasto na transição seja  $\tau_{mn}$ . Podemos escrever a equação anterior na forma (SISMANOGLU, 2010; OLIVEIRA, 2016):

$$\Delta\lambda_s = \frac{\lambda_n^2}{4\pi c\tau_n} \quad (22)$$

É chamado de coeficiente de probabilidade de transição de Einstein ( $A_{nm}$ ) o inverso do tempo de vida de uma transição. Admitindo uma transição entre dois níveis excitados (*superior* ( $n$ )  $\rightarrow$  *inferior* ( $m$ )), o alargamento da linha devido ao mecanismo natural é relacionado com a soma dos coeficientes de Einstein considerando as seguintes transições (OLIVEIRA, 2011):

$$\Delta\lambda_{natural} = \frac{\lambda_{nm}^2}{4\pi c} \left( \sum_{i < n} A_{ni} + \sum_{k < m} A_{mk} \right) \quad (23)$$

### 3.6.5.3 Alargamento Stark

O alargamento Stark ocorre devido a interação das partículas do plasma com campos elétricos locais produzidos por íons ou elétrons próximos à partícula emissora. Em um plasma com alta densidade de partículas carregadas, ocorre uma forte interação coulombiana nas proximidades do átomo emissor, aliado à colisão com as partículas carregadas, leva ao alargamento da linha por efeito Stark. Em um plasma, elétrons íons podem induzir o alargamento Stark modificando os níveis de energia do átomo receptor (degenerescência) através de colisões com seu átomo emissor (teoria de impacto). No caso dos íons o alargamento Stark é induzido através de interação com o campo elétrico (OLIVEIRA, 2016).

A partir do alargamento Stark consegue-se inferir a densidade das partículas carregadas, principalmente através das linhas  $H_\alpha$  e  $H_\beta$  da série de Balmer do átomo de hidrogênio, preferencialmente  $H_\beta$ .

As linhas da série de Balmer do átomo de hidrogênio (transições do nível  $n$  para o nível dois, em que  $n = 3, 4, 5, \dots$ ) são bastante sensíveis ao efeito Stark. Sendo assim a densidade eletrônica de um plasma pode ser obtida a partir destas emissões. Existe mais de uma técnica para calcular o alargamento das linhas da série de Balmer devido ao efeito Stark. Neste trabalho será utilizada uma técnica proposta por Gigoso e Cardeñoso (1996). Este trabalho fornece tabelas que relacionam este tipo de alargamento para as linhas da série Balmer que ofereceram resultados bastantes satisfatórios em trabalhos posteriores como os de Gomes (2011), Souza Corrêa (2009), Ridenti (2014), Sismanoglu (2010), Oliveira Filho (2011) e Oliveira Filho (2016).

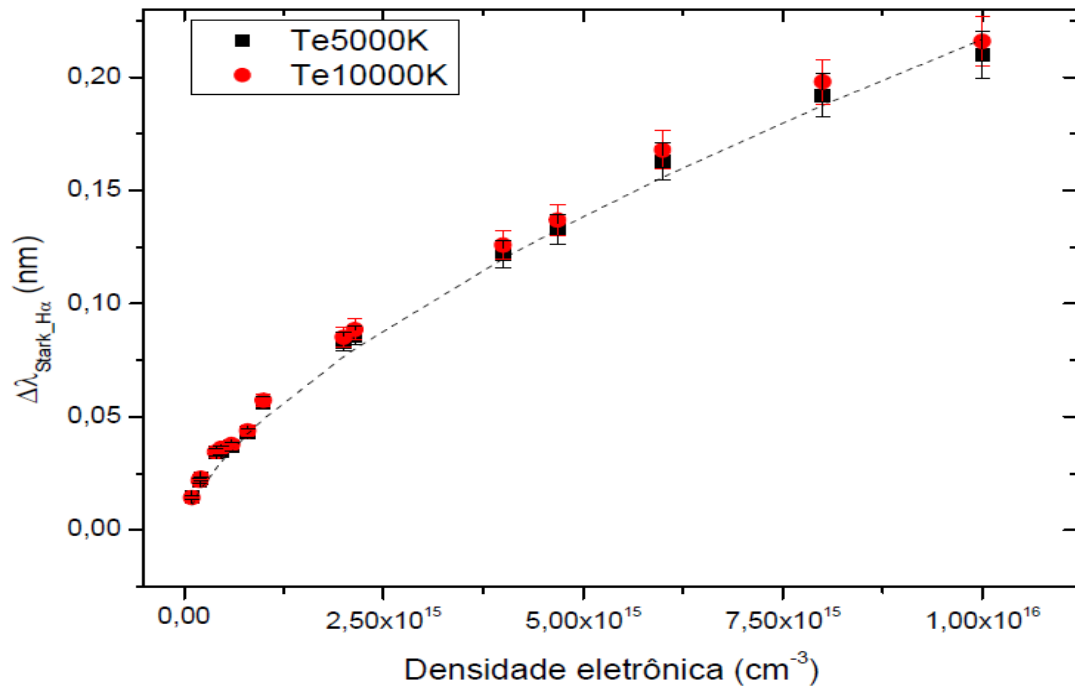
As expressões referentes ao alargamento Stark nas emissões das linhas  $H_\alpha$  e  $H_\beta$  em um plasma de argônio ( $\mu = 0,975g/mol$ ) (gás de trabalho usado neste estudo) foram obtidas a partir da interpolação dos valores de alargamento listados por Gigoso e Cardeñoso (1996). Sendo possível, considerando a temperatura eletrônica do meio entre 5000 K e 10000 K, determinar uma expressão para o alargamento Stark em função da densidade eletrônica para as linhas  $H_\alpha$  e  $H_\beta$  como (OLIVEIRA, 2016):

$$\Delta\lambda_{stark_{H_\alpha}} = 10^{-11} n_e^{0,646} \quad (24)$$

$$\Delta\lambda_{stark_{H_\beta}} = 2 \times 10^{-11} n_e^{0,668} \quad (25)$$

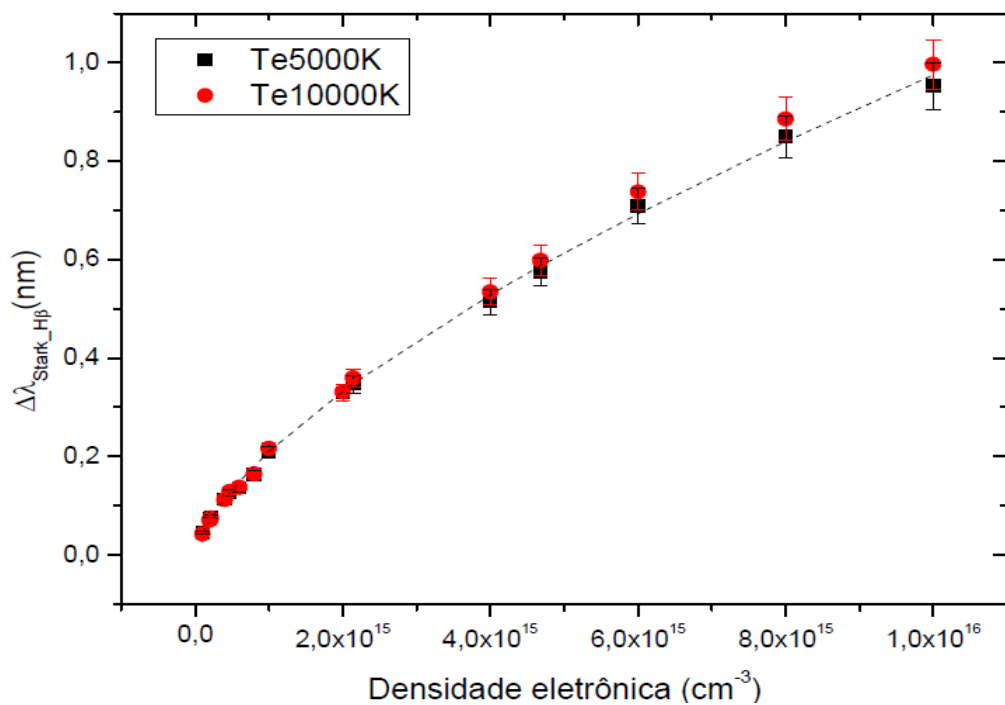
Sendo que  $\Delta\lambda_{stark}$  é a largura total à meia altura do perfil lorentziano em nanômetros e  $n_e$  a densidade eletrônica em  $cm^{-3}$ .

Figura 5 - Alargamento Stark em função da densidade eletrônica para a raia  $H_\alpha$ .



Fonte: OLIVEIRA FILHO (2011, p. 33).

Figura 6 - Alargamento Stark em função da densidade eletrônica para a raia  $H_\beta$ .



Fonte: OLIVEIRA FILHO (2011, p. 33).

### 3.6.5.4 Alargamento van der Waals

Quando o alargamento van der Waals é predominante, podemos a partir dele calcular a temperatura do gás. O alargamento van der Waals ocorre devido às interações de van der Waals, interação de longo-alcance entre a partícula emissora e partículas neutras perturbadoras (OLIVEIRA, 2016). Estatisticamente, os fenômenos de alargamento e deslocamento de linhas espectrais em gases são dominados por interações de longo-alcance. Estas interações são descritas através de expansões da função energia potencial em termos de potências negativas da distância entre o átomo irradiador e o perturbador (SISMANOGLU, 2010; OLIVEIRA, 2016). Este pode ser um átomo neutro da mesma espécie ou não, geralmente no estado fundamental. A expressão que determina o alargamento de van der Waals é a largura total à meia altura do perfil lorentziano em nanômetros (SISMANOGLU, 2010; OLIVEIRA, 2016):

$$\Delta\lambda_{van\_der\_Waals} \approx 81,8\lambda^2\alpha^{\frac{2}{5}}(\langle R_n^2 \rangle - \langle R_m^2 \rangle)^{\frac{2}{5}}\left(\frac{T_g}{\mu}\right)^{\frac{3}{10}}\frac{P}{k_B T_g} \quad (26)$$

Onde  $P$  é a pressão em atmosferas,  $T_g$  é a temperatura do gás em Kelvin,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\lambda$  é o comprimento de onda transição,  $\mu$  é a massa reduzida do par emissor-perturbador,  $R_n$  são os valores médios da distância entre os átomos para o nível superior da transição do átomo emissor na presença do perturbador,  $R_m$  são os valores médios da distância entre os átomos para o nível inferior da transição do átomo emissor na presença do perturbador, e  $\alpha$  é a polarizabilidade média do átomo representa o momento de dipolo induzido em um campo elétrico, em virtude da deformação da distribuição de carga eletrônica (SISMANOGLU, 2010; OLIVEIRA, 2016). Esta polarizabilidade pode ser expressa como (OLIVEIRA, 2016):

$$\alpha = 2,53\left(\frac{\hbar^6}{m_e^3 e^6}\right)\left(\frac{2,18 \times 10^{-11}}{E_{p_0}}\right)^2 \quad (27)$$

$E_{p_0}$  representa a energia do primeiro nível excitado do átomo perturbador.

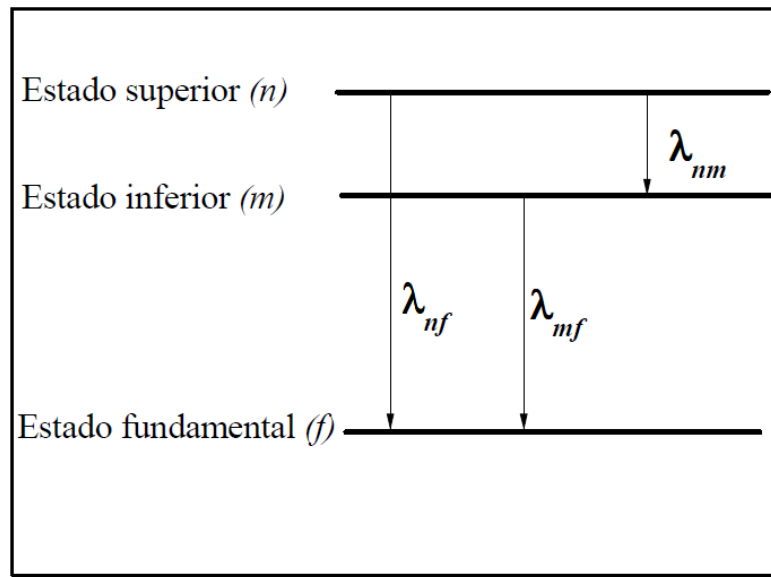
### 3.6.5.5 Alargamento Ressonante ou auto alargamento

O alargamento ressonante ocorre quando um átomo excitado está no estado ressonante quando pelo menos um dos dois níveis da transição radiativa combina

fortemente com o estado fundamental de um outro átomo idêntico. Assim, temos três transições perturbadoras (Figura 7) que devem ser consideradas (OLIVEIRA, 2016).

- Estado fundamental  $\rightarrow$  estado inferior da transição;
- Estado fundamental  $\rightarrow$  estado superior da transição;
- Estado superior da transição  $\rightarrow$  estado inferior da transição.

Figura 7 - Transições possíveis para o alargamento ressonante.



Fonte: OLIVEIRA FILHO (2011, p. 34).

O alargamento ressonante pode ser descrito através da expressão (OLIVEIRA, 2011):

$$\Delta\lambda_{\text{ressonate}} = \frac{3e^2}{16\pi^2\varepsilon_0 m_e c^2} \lambda_{nm}^2 \left( \lambda_{mf} f_{fm} \sqrt{\frac{g_f}{g_m}} n_f + \lambda_{nf} f_{fn} \sqrt{\frac{g_f}{g_n}} n_f + \lambda_{nm} f_{mn} \sqrt{\frac{g_m}{g_n}} n_m \right) \quad (28)$$

Em que  $e$  é a carga elementar do elétron,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $m_e$  é a massa do elétron,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $\lambda_{nm}$  é o comprimento de onda transição entre o estado superior e inferior,  $\lambda_{mf}$  é o comprimento de onda transição entre o estado e inferior e fundamental,  $\lambda_{nf}$  é o comprimento de onda transição entre o estado e superior e fundamental,  $f_{fm}$  é a constante de absorção oscilador para

transição entre o estado e inferior e fundamental,  $f_{fn}$  é a constante de absorção oscilador para transição entre o estado e superior e fundamental,  $f_{mn}$  é a constante de absorção oscilador para transição entre o estado e superior e inferior,  $g_f$  é o peso estatístico do estado fundamental,  $g_m$  é o peso estatístico do estado inferior e  $g_n$  é peso estatístico do estado superior.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4. 1. Monocromador

O monocromador utilizado neste trabalho foi disponibilizado pelo Laboratório de Biotecnologia e Plasmas da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) campus São José dos Campos - SP, através de parceria entre a instituição e o Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA).

Foi empregado um monocromador Acton SpectraPro® da Princeton Instruments modelo SP-2500 HRS 500. Este aparelho possui distância focal de 500 mm com abertura numérica  $f/6,5 = 0,077$ . As fendas de entrada e saída possuem ajustes horizontais micrométricos (0  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$ ). Os espectros adquiridos nos experimentos foram com 10  $\mu\text{m}$  de abertura das fendas, de entrada e saída. O monocromador permite a utilização de duas redes de difração: uma com 1800 linhas/mm e outra com 2400 linhas/mm.

Utilizou-se a rede de difração holográfica plana de 1800 linhas/mm para uma região espectral de 500 nm a 900 nm e outra de 2400 linhas/mm para uma região de 200 nm a 500 nm. Um dispositivo CCD<sup>2</sup> da marca Princeton Instruments, série PIXIS, modelo 256 foi utilizado como detector. Este dispositivo tem Sensibilidade de ~120 nm à ~

---

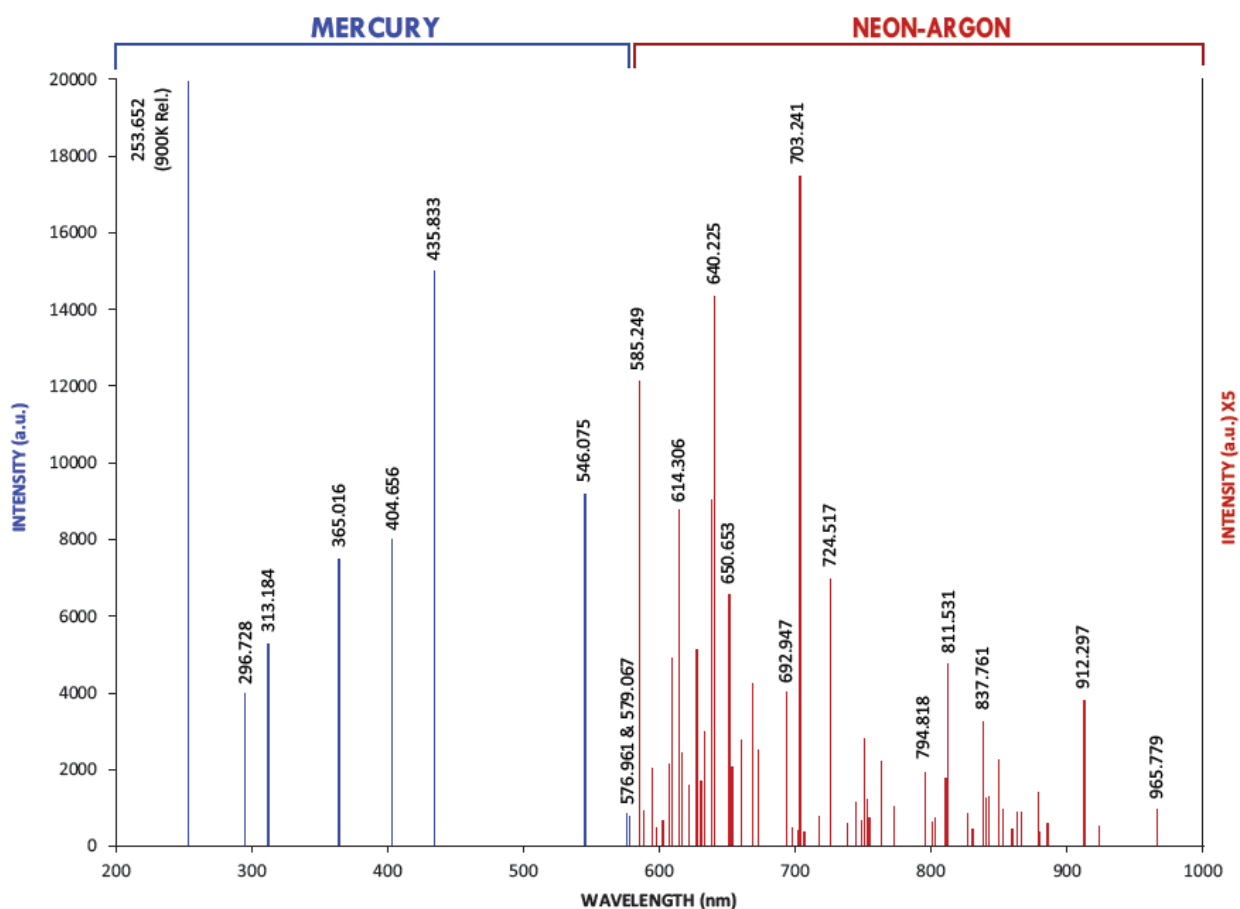
<sup>2</sup>CCD (charge-coupled device) ou Dispositivo de Carga Acoplada, é um sensor semicondutor formado por um circuito integrado que contém uma matriz de *pixels* acoplados para captação de fótons (FERNADES Jr; et al, 2002).



1100 nm (ultravioleta à infravermelho próximo). O monocromador e a CCD eram controlados remotamente por computador através do software LightField®.

As curvas de sensibilidades em intensidade do monocromador como função do comprimento de para as diferentes grades holográficas foram calibradas. Para o caso da grade de 1800 linhas/mm foi utilizada uma lâmpada de calibração de mercúrio. Já a grade de 2400 linhas/mm foi utilizada uma lâmpada de neônio-argônio para a calibração, os picos de emissão usados na calibração são mostrados na Figura 8.

Figura 8 - Espectro emissão do mercúrio e do neônio-argônio usado para a calibração do monocromador.



Fonte: <[www.princetoninstruments.com](http://www.princetoninstruments.com)>

## 4. 2 Dispositivo gerador de plasma

Para a produção do jato de plasma frio à pressão atmosférica foi utilizado o reator de plasma frio à pressão atmosférica (Figura 9) que foi o construído por Douglas Pereira Alves no trabalho de conclusão de curso do curso de física Licenciatura da

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Campus de Alegre. Mais detalhes sobre o reator podem ser encontrados em “ALVES, 2016 e ALVES et al. 2017”.

Figura 9 - Dispositivo gerador de plasma frio à pressão atmosférica.



Fonte: Próprio autor.

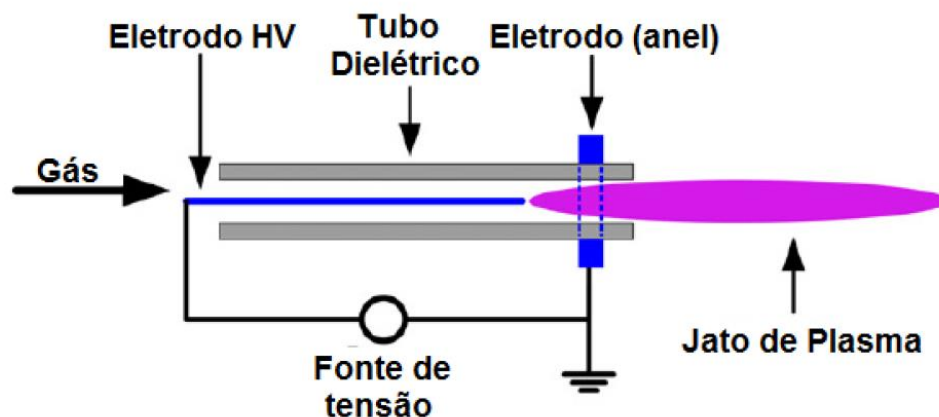
Os dispositivos geradores de plasma atmosférico consistem-se na aplicação de radiofrequência ou alta tensão (geralmente entre 5 a 15 kV) de maneira pulsada (60 a  $10^5$  Hz) entre dois eletrodos metálicos, em especial, no último caso, é inserido parcialmente um dielétrico (vidro quartzo ou cerâmica) entre os dois eletrodos (a presença do material dielétrico entre os eletrodos, limita a formação de arcos elétricos distribuindo a corrente em toda a área dos eletrodos), sendo este processo chamado de descarga em barreira dielétrica (DBD).

O princípio básico desta produção de plasma é a ionização por colisão, ao se aplicar uma diferença de potencial entre eletrodos imersos em um gás, estes geram um campo elétrico que acelera os elétrons livres presentes no gás, fazendo com que cada um deles aumente a sua energia cinética ao ponto de serem capazes “arrancar” elétrons de átomos e moléculas presentes no gás através de colisões (note que é necessário para isso o uso de alta tensão). Esse processo ocorre sucessivas vezes em um curto espaço de tempo, e com isso, quebra-se a rigidez dielétrica do meio. Este fenômeno é chamado de ruptura (breakdown) (GOMES, 2011).

A ruptura da rigidez dielétrica do gás que se encontra entre os eletrodos produz várias microdescargas ( $\sim 10^{-4}\text{m}$  de diâmetro) com duração de alguns nanossegundos (NASCIMENTO NETO, 2013). Este grande número de microdescargas surgem em pontos aleatórios na região entre os eletrodos gerando o plasma DBD. O plasma produzido nestas configurações gera radicais altamente reativos, dentre eles, podemos citar a hidroxila OH, o oxigênio atômico e o ozônio, que são oxidantes e eficientes na inativação bacteriana. Para manter um funcionamento estável do plasma, a distância entre os eletrodos deve ser limitada a alguns milímetros (NASCIMENTO NETO, 2013).

Estes tipos de dispositivos de descarga DBD apresentam no momento em que um fluxo de gás é estabelecido entre os eletrodos, um jato de plasma (Figura 10).

Figura 10 - Dispositivo de descarga por barreira dielétrica (DBD).



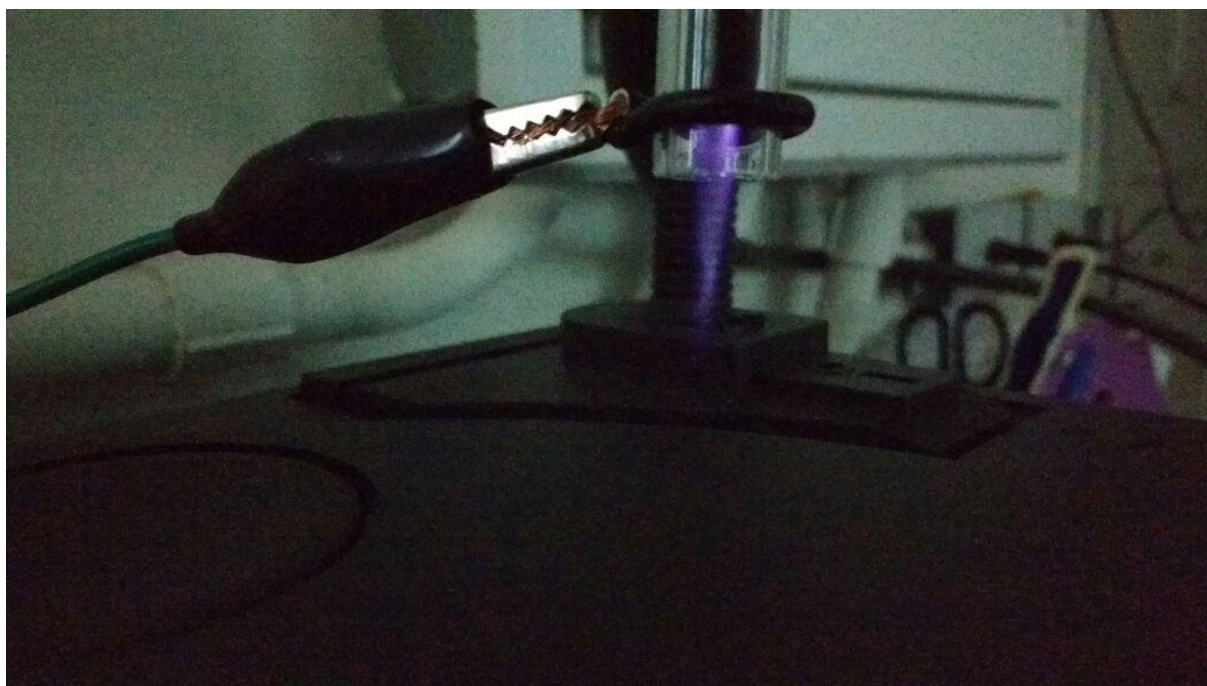
Fonte: NASCIMENTO NETO (2013) modificada pelo autor.

A formação de jatos de plasmas a partir destes dispositivos oferecem diversas vantagens, como a baixa potência entregue ao plasma o que resulta tanto na baixa temperatura do jato que permanece próxima a do ambiente quanto no baixo consumo de energia elétrica do dispositivo. A não necessidade de câmaras a para a baixa pressão podendo ser utilizados de maneira pontual e em materiais extensos também é uma vantagem destes dispositivos, além de o plasma gerado nesta configuração apresentar uma grande densidade de espécies quimicamente ativas (ROCHA, 2009; NASCIMENTO NETO, 2013).

### 4.3 Aparato experimental

O reator utilizado neste trabalho é energizado a partir de uma fonte de alta tensão de corrente alternada com frequência ajustável de 500 Hz a 1,3 kHz e tensão também ajustável com um valor máximo na ordem de 15 kV. Será utilizado como gás de trabalho argônio (Ar) com 99,995% de pureza juntamente com uma pequena fração de hidrogênio (H). Esta quantidade é suficiente para se observar as bandas espectrais sem interferir de maneira significativa na descarga. A Figura 11 mostra o jato de plasma produzido pelo dispositivo utilizado neste trabalho.

Figura 11 - Jato de plasma frio em pressão atmosférica.



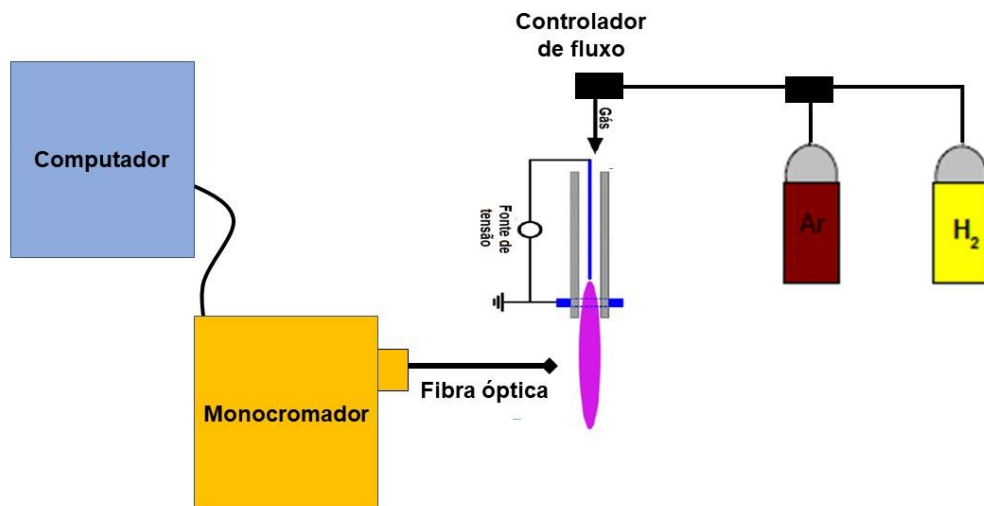
Fonte: próprio autor.

A mistura de gás que circula entre os eletrodos foi fixada em 3 L/min (Litros por minuto) através de um controlador de fluxo de massa da marca MC modelo Zhe02270059-1Hao. Neste trabalho foram utilizados uma mistura de gás contendo 98% argônio (99,995% de pureza) e 2% hidrogênio (em que o limite inferior de inflamabilidade é de 4% e o superior de 75% em relação ao volume de ar atmosférico), esta quantidade é

suficiente para se observar as linhas  $H_\alpha$  e  $H_\beta$  sem interferir de maneira significativa na descarga. O gás hidrogênio se fez necessário para as medidas da Série de Balmer do átomo de hidrogênio. Com esta estrutura formam-se jatos de plasma com comprimentos de até 2 cm dependendo da potência fornecida pelo dispositivo.

Como a tocha de plasma é relativamente pequena (com comprimento na ordem de 2 cm) fez-se uso de uma fibra óptica. Deste modo a luz pode ser coletada posicionando a fibra óptica perpendicularmente a tocha e conduzida para fenda de entrada do monocromador. O arranjo do experimental é mostrado de forma simplificada na Figura 12.

Figura 12 - Arranjo experimental simplificado



Fonte: Próprio autor.

## 4. 4 Metodologia

### 4.4.1 Dispositivo gerador de plasma

O reator de plasma frio foi energizado a partir de uma fonte de alta tensão de corrente alternada com frequência ajustável de 500 Hz a 1,3 kHz e tensão também ajustável com um valor máximo na ordem de 15 kV. Foi utilizado como gás de trabalho argônio (Ar) com 99,995% de pureza juntamente com uma pequena fração de hidrogênio (H) para a obtenção das bandas espectrais  $H_{\alpha}$  e  $H_{\beta}$ . As medidas e análises do plasma foram realizadas no Laboratório de Biotecnologia e Plasmas Elétricos da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), campus São José dos Campos – SP.

Primeiramente foi fixada a frequência do dispositivo gerador de plasma em 1,3 kHz (valor máximo para este dispositivo) e variou-se a potência baixa (5,2 W), média baixa (6,0 W), média (6,4 W) e alta (7,7 W). Em seguida fixou-se a potência em 7,7W e variamos a frequência em 500 Hz, 700 Hz, 1 kHz e 1,3 kHz. A vazão do gás foi mantida em 3 L/min, pois, pequenas variações na vazão do gás (2 L/min para mais ou para menos) não se mostraram significativas na “potência” do plasma, embora, para valores inferiores a 1 L/min notou-se uma baixa produção de espécies reativas como por exemplo o radical hidroxila OH.

### 4.4.2 Determinação da densidade eletrônica

A determinação da densidade eletrônica pode ser calculada através das linhas de emissão  $H_{\alpha}$  e  $H_{\beta}$  da série de Balmer para o átomo de hidrogênio adicionado ao plasma como impureza. Diferentes autores (Gomes (2011), Souza Corrêa (2009), Ridenti (2014), Sismanoglu (2010), Oliveira Filho (2011) e Oliveira Filho (2016)) utilizam a largura à meia altura (FWHM) desta linha para inferir este parâmetro uma vez que a largura do perfil  $H_{\alpha}$  e  $H_{\beta}$  possui uma correlação direta com a densidade eletrônica do meio (SOUZA CORRÊIA, 2009; OLIVEIRA FILHO, 2011).

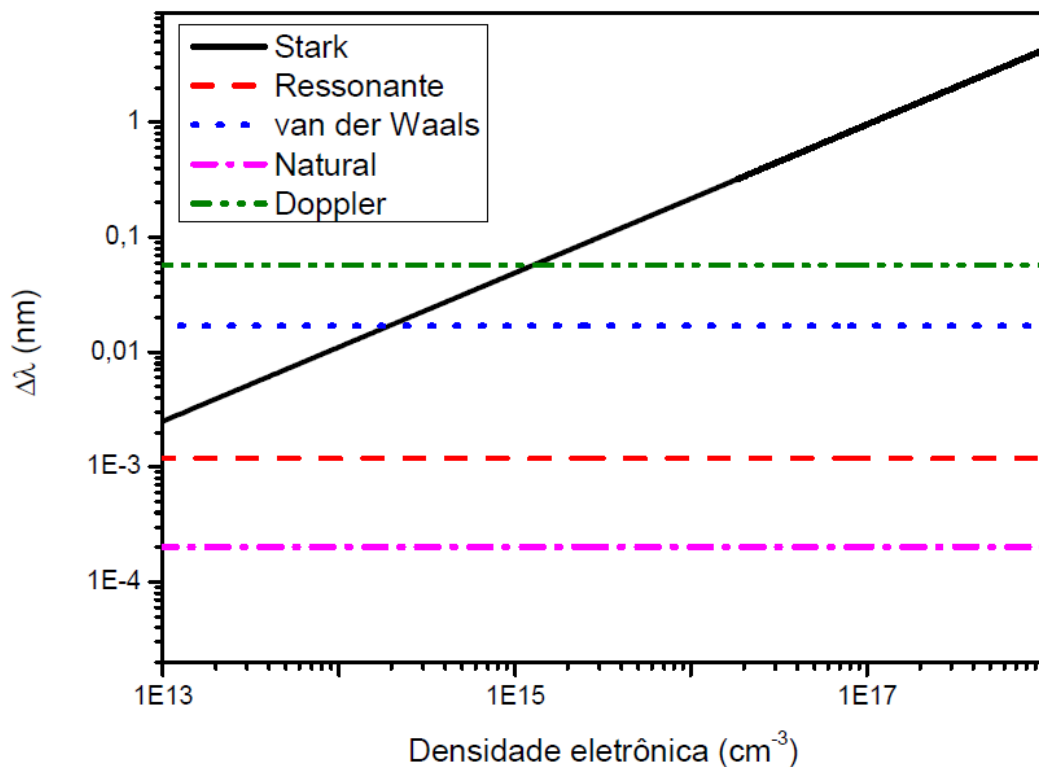
Alguns autores através de modelos computacionais e resultados experimentais consideram o valor de  $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  como o menor valor de densidade eletrônica para que campo elétrico intrínseco das cargas presentes gere predominantemente o efeito Stark, no alargamento da linha  $H_{\beta}$  (SOUZA CORRÊIA, 2009). Outros autores



consideram o alargamento Stark predominante no intervalo de densidade eletrônica entre  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  e  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (SOUZA CORRÊIA, 2009).

Sendo assim, Ridente (2014), Souza Corrêia (2009) e Oliveira filho (2011) plotam gráficos (Figuras 13 e 14) com valores de alargamentos em função da densidade eletrônica calculando todos os efeitos de alargamento das linhas de emissão. São considerados valores de parâmetros típicos de plasmas e microplasmas e plasmas à pressão atmosférica como  $T_g = 2500K$ ;  $T_h = 10000K$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ , onde  $T_h$  representa a temperatura do átomo de hidrogênio.

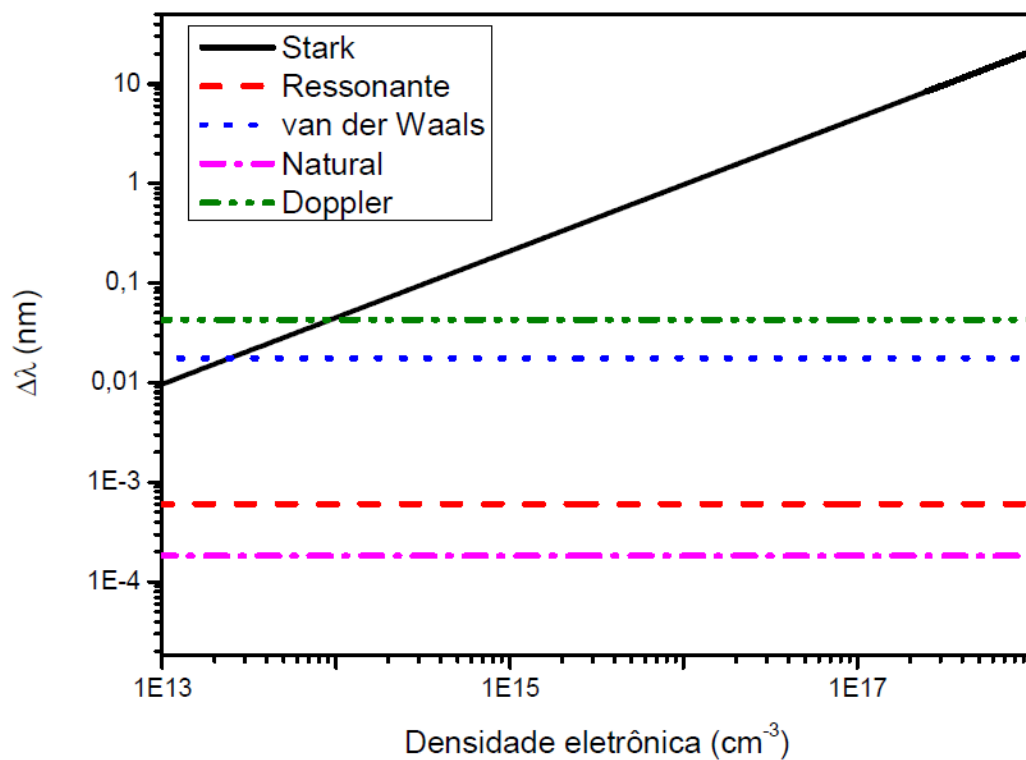
Figura 13 - Alargamentos em função da densidade eletrônica para a linha  $H_\alpha$ .



Fonte: OLIVEIRA FILHO (2011, p. 58).

Ao analisar a Figura 13 percebe-se que existe uma competição entre os mecanismos de alargamento Stark, van der Waals e Doppler para as densidades típicas de plasmas atmosféricos (entre  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  e  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) (OLIVEIRA, 2011). Assim, para extrairmos alguma informação da linha  $H_\alpha$  neste intervalo de densidade é necessário calcular a contribuição de cada mecanismo de alargamento.

Figura 14 - Alargamentos em função da densidade eletrônica para a linha  $H_\beta$ .



Fonte: OLIVEIRA FILHO (2011, p. 59).

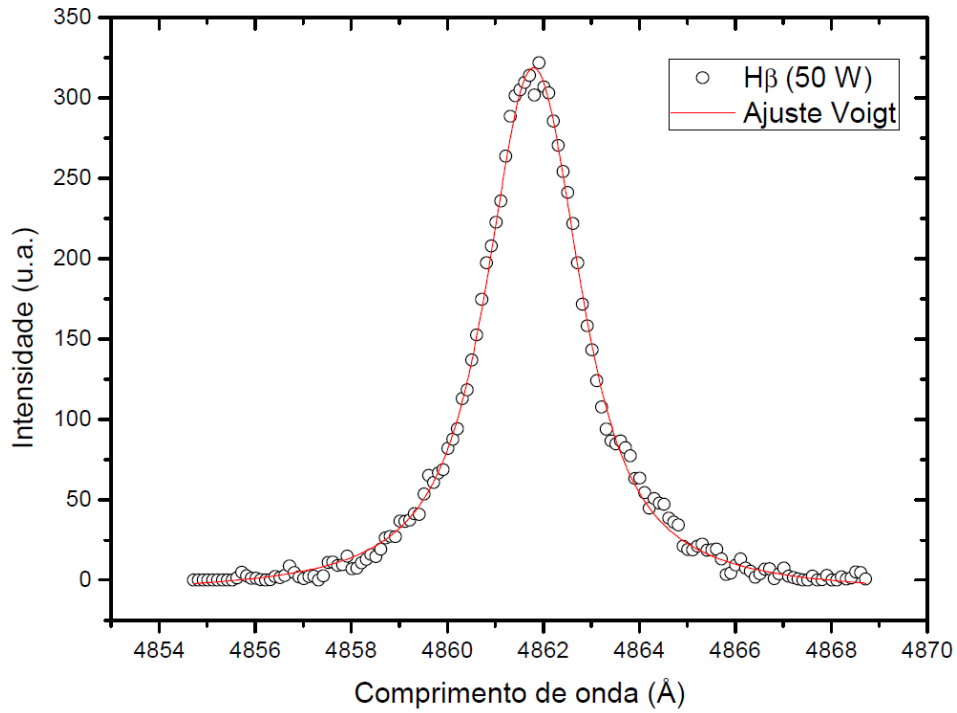
Por outro lado, ao analisarmos a Figura 14 percebe-se que para densidades de elétrons acima de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  o efeito Stark é predominante. Desta forma é possível determinar a densidade eletrônica dos plasmas utilizando somente a raia  $H_\beta$  considerando apenas o efeito Stark como mecanismo de alargamento.

Utilizando a rede holográfica de 1800 linhas/mm do monocromador foram obtidos os dados do espectro na região de 200nm a 500nm com uma abertura de fenda de  $10\mu\text{m}$  e tempo de exposição de 1000ms (milissegundos). Realizou-se a medição dos espectros da linha  $H_\beta$  na região de 485,4nm a 487,0nm, para diferentes tensões e frequências.

A Figura 15 a seguir, mostra o perfil típico de emissão da raia  $H_\beta$  na região entre 4854Å a 4870Å



Figura 15 - Emissão típica da raia  $H_\beta$ . Medida realizada na saída do jato com potência de 50 W.



Fonte: OLIVEIRA FILHO (2011, p. 57).

Assim, foi possível determinar a densidade eletrônica ( $n_e$ ) do plasma, utilizando a FWHM da raia  $H_\beta$ , considerando apenas o efeito Stark como mecanismo de alargamento. O cálculo foi feito a partir da equação do alargamento Stark.

$$\Delta\lambda_{stark_{H_\beta}} = 2 \times 10^{-11} n_e^{0,668} \quad (29)$$

O valor do erro inferido nestes cálculos é encontrado a partir da incerteza na medida FWHM, utilizando teoria de propagação de erros anexo (1). Diferentes autores utilizam a largura à meia altura da linha  $H_\beta$  para inferir a densidade eletrônica do meio estudado (GOMES, 2011; SOUZA CORRÊA, 2009; RIDENTI, 2014; SISMANOGLU, 2010; OLIVEIRA FILHO, 2011; OLIVEIRA FILHO, 2016).

#### 4.4.3 Determinação da temperatura eletrônica de excitação

Uma técnica frequentemente empregada para estimar a temperatura eletrônica de excitação se baseia na medida das intensidades das linhas espectrais emitidas pelo jato de plasma, como já foi discutido na seção 3.5, o plasma pode se encontrar em

equilíbrio termodinâmico (ET) onde apresenta a mesma temperatura para partículas materiais e radiação, equilíbrio termodinâmico local (ETL) onde neste, o plasma apresenta temperatura diferentes para elétrons e partículas pesadas, e equilíbrio parcial local (ETPL) em que a perda de energia radiativa é pequena em relação à troca de energia entre as partículas materiais, com isso é possível que os balanços de Maxwell, Boltzmann e Saha se mantenham (RIDENTI, 2014 OLIVEIRA FILHO, 2011).

Desta forma, a temperatura eletrônica de excitação foi obtida através de linhas atômicas do argônio emitidas pelo jato de plasma, pois se o meio encontra-se pelo menos em ETLP então as intensidades destas linhas obedecem a distribuição de Boltzmann (equação da intensidade das linhas espectrais por distribuição de Boltzmann):

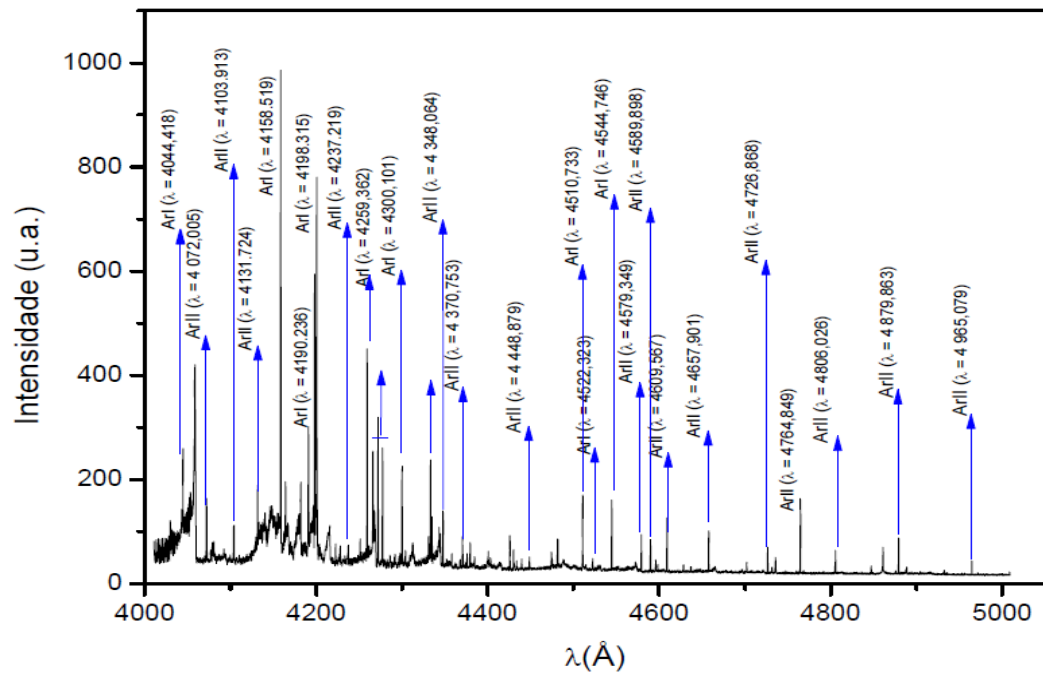
$$I_{nm} = N_m A_{nm} h \nu_{nm} \frac{g_n}{g_m} e^{\frac{(E_m - E_n)}{k_b T_{exc}}} \quad (30)$$

Em que  $N_m$  é a população de átomos do estado superior ( $n$ );  $A_{nm}$  é a probabilidade de transição entre os níveis  $n$  e  $m$  (coeficiente de Einstein);  $h$  é a constante de Plank;  $\nu_{nm}$  é a frequência da radiação emitida pela transição entre os níveis  $n$  e  $m$ ;  $g_n$  é o peso estatístico do estado superior ( $n$ );  $g_m$  é o peso estatístico do estado inferior ( $m$ );  $E_n$  é a energia do nível superior ( $n$ );  $E_m$  é a energia do nível inferior ( $m$ ); e  $k_b$  é a Constante de Boltzmann. Aplicando-se uma função logarítmica de base- $e$  nesta equação, e considerando, neste caso, que o estado final seja o estado fundamental ( $E_m = 0$  e  $g_m = 1$ ), é possível expressar a intensidade das linhas em função da temperatura de excitação:

$$\ln\left(\frac{I_{nm} \lambda_{nm}}{g_n A_{nm}}\right) = \ln(N_n h c) - \frac{E_n}{k_b T_{exc}} \quad (31)$$

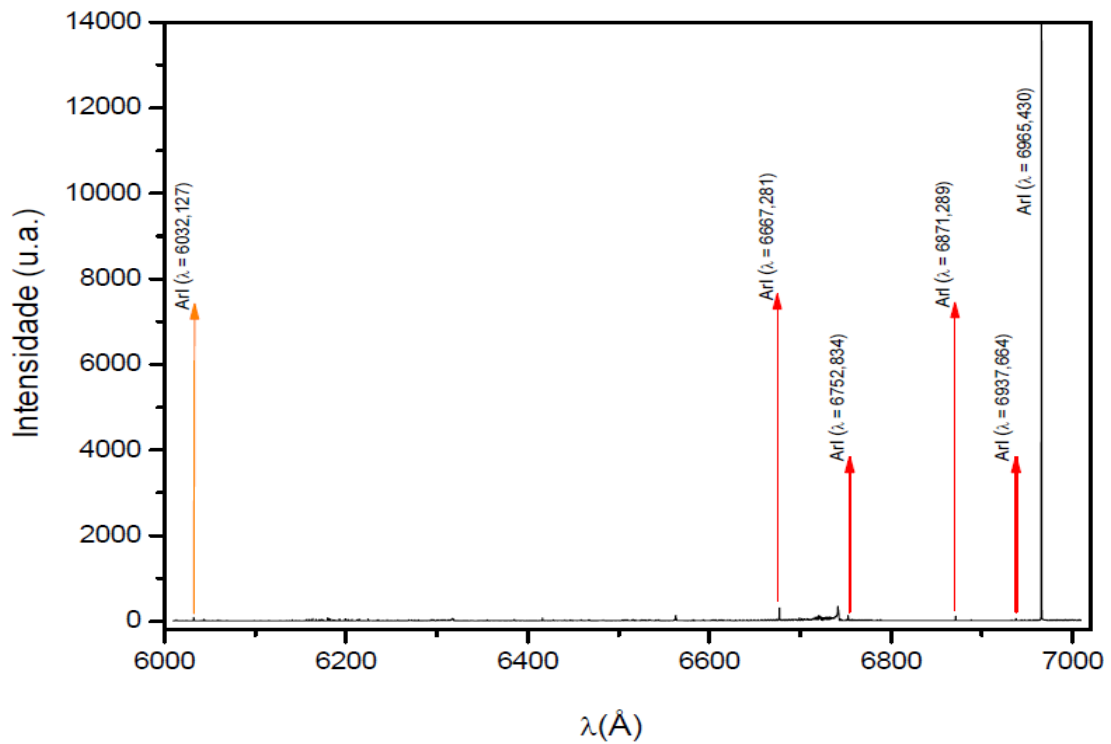
Considerando que  $\ln(N_n h c)$  é uma constante, através do gráfico de  $\ln(I_{nm} \lambda_{nm} / g_n A_{nm})$  em função de  $E_n$ , observa-se que o coeficiente angular desta reta é dado por  $-(1 / (k_b T_{exc}))$  (OLIVEIRA, 2016). Desta forma, com os dados disponíveis no Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) foram identificadas as transições do argônio desde 200nm a 820nm. Gomes (2011) em seu trabalho de doutorado identificou todas as transições do argônio emitidas pelo microjato de plasma, estas emissões são mostradas nas Figuras 16, 17 e 18 (as linhas de emissão do argônio na faixa de comprimento de onda de 5000 Å a 6900 Å possuem intensidades relativamente baixas).

Figura 16 – Espectros de emissão do argônio na faixa de comprimento de onda de 4000Å a 5000Å



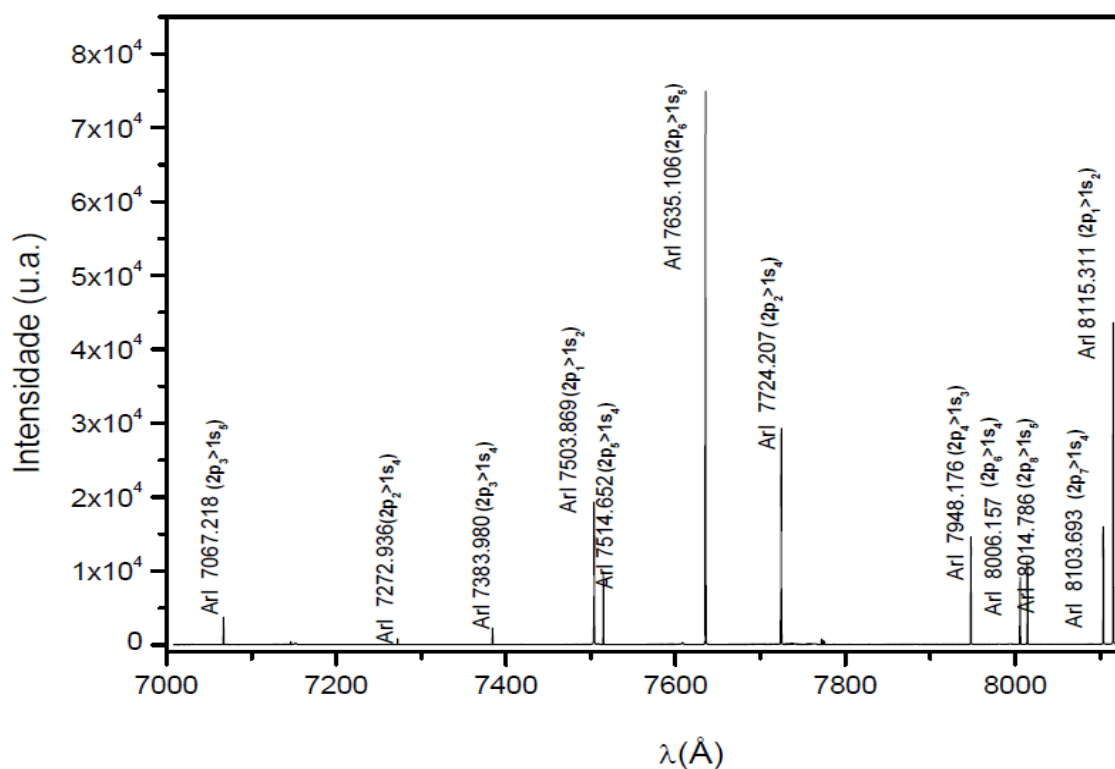
Fonte: GOMES (2011, p. 109).

Figura 17 - Espectros de emissão do argônio na faixa de comprimento de onda de 6000Å a 7000Å



Fonte: GOMES (2011, p. 109).

Figura 18 - Espectros de emissão do argônio na faixa de comprimento de onda de 7000Å a 8000Å



Fonte: GOMES (2011, p. 110).

As transições utilizadas neste trabalho são ilustradas na tabela 1 juntamente com o produto entre os pesos estatísticos ( $g_n$ ) e os coeficientes de Einstein ( $A_{mn}$ ) para cada linha, tal como, os valores das energias do nível eletrônico superior ( $E_n$ ) da transição considerada, estes parâmetros são necessários para a construção do gráfico de distribuição e podem ser encontrados tanto em NIST quanto em Souza Corrêa (2009).

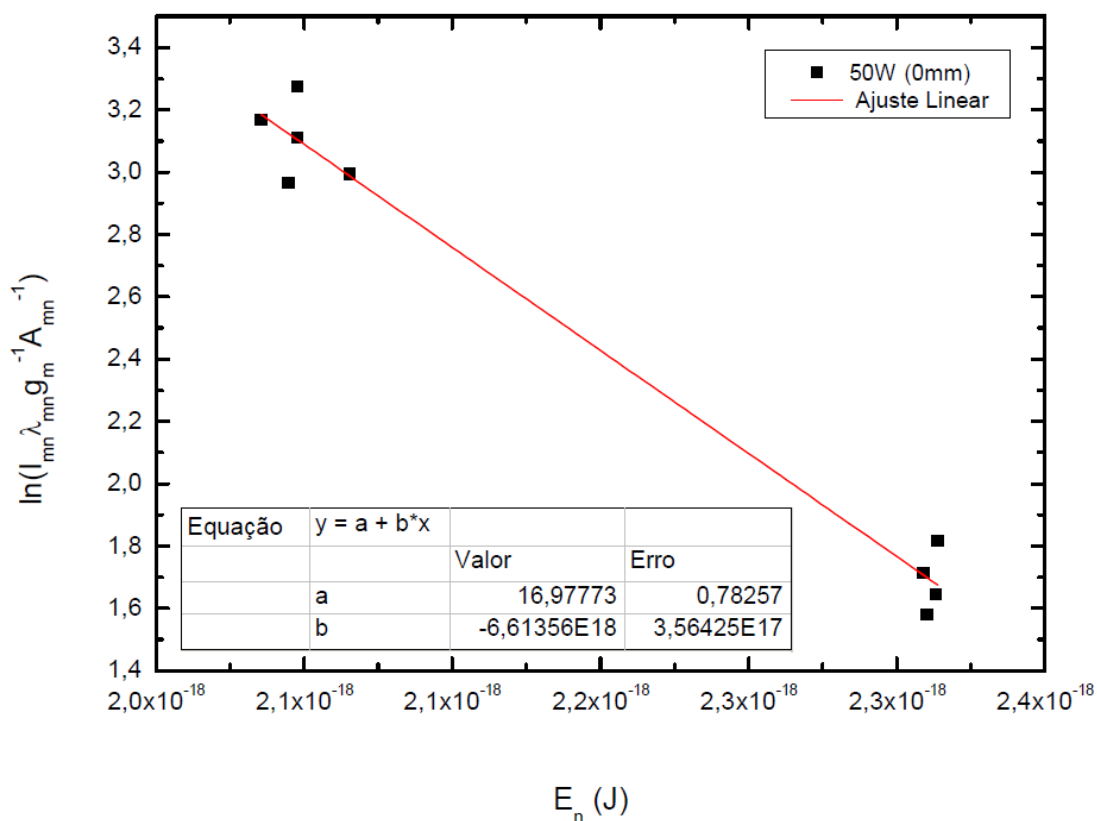
Tabela 1: comprimentos de onda ( $\lambda$ ) das linhas selecionadas para determinação de  $T_{exc}$ . ( $g_n$ ) são os pesos estatísticos; ( $A_{nm}$ ) são os coeficientes de Einstein e ( $E_n$ ) são os valores das energias do nível eletrônico superior da transição considerada.

$\lambda$ (Å)	$g_n A_{nm} (10^{-10} s^{-1})$	$E_n (10^{-18} J)$
4158,59	7,00	2,31385
4164,18	0,86	2,31321
4198,32	2,57	2,32134
4200,67	6,77	2,30909
4259,36	3,98	2,34716
4266,29	1,56	2,31385
4272,17	2,39	2,31321
4300,10	1,88	2,31021
4333,56	2,84	2,33923
4335,34	1,16	2,33904
4510,73	1,18	2,32134
4522,32	0,27	2,30351
6965,43	19,2	2,12257
7067,22	19,0	2,11849
7272,94	5,49	2,12257
7383,98	42,3	2,11849
7503,87	44,5	2,14678
7514,65	40,2	2,11384
7635,11	12,3	2,09771
7723,76	15,5	2,09474
7724,21	35,1	2,12257
7948,18	55,8	2,11537
8006,16	24,5	2,09771
8014,79	46,4	2,08546
8103,69	75,0	2,09474
8115,31	232	2,08241

Fonte: SOUZA CORRÊA, 2009.

A Figura a seguir (Figura 19) mostra um exemplo do gráfico de dispersão do termo logarítmico referente às intensidades das linhas de ArI, e respectivos parâmetros de transição, em função das energias superiores de transição associadas. Note que alguns pontos foram descartados em função de sua alta dispersão. Este processo para a obtenção da temperatura de excitação foi utilizado por diversos autores (GOMES, 2011; SOUZA CORRÊA, 2009; RIDENTI, 2014; SISMANOGLU, 2010; OLIVEIRA FILHO, 2011).

Figura 19 - Gráfico de  $\ln(I_{nm}\lambda_{nm}/g_m A_{nm})$  em função de  $E_n$ .



Fonte: OLIVEIRA FILHO (2011, p. 55).

É realizado um ajuste de uma função linear à distribuição de pontos obtida uma vez que o coeficiente angular é numericamente proporcional ao inverso da temperatura de excitação eletrônica ( $T_{exc}$ ).

O valor do erro é estimado pela teoria de propagação de erros (anexo 1) e está associado ao ajuste linear dos pontos de dispersão. Este método de obtenção da temperatura eletrônica foi repetido neste estudo variando-se os níveis de potência e frequência do dispositivo gerador de plasma.

#### 4.4.4 Determinação da temperatura do gás

A maior parte dos plasmas produzidos em laboratório, principalmente os plasmas frios (estudados neste trabalho) não se encontram em equilíbrio termodinâmico, onde a temperatura (energia cinética média) dos elétrons ( $T_e$ ) é muito superior a temperatura das partículas pesadas denominada temperatura do gás ( $T_g$ ), ou seja  $T_e \gg T_g$  (SISMANOGLU, 2010; NASCIMENTO, 2013). A temperatura cinética das partículas pesadas do plasma possui o mesmo valor que a temperatura do gás, uma vez que é a energia cinética destas partículas determinam a temperatura do gás (NASCIMENTO, 2013).

A temperatura do gás pode ser determinada pela banda de emissão do radical OH presente no plasma na região ultravioleta. Devido ao plasma ser formado em pressão atmosférica e em ambiente aberto, há sempre a presença de moléculas de água na forma de vapor. Mesmo em pequena concentração estas moléculas interagem com o plasma formando radicais OH, como estas moléculas também são partículas pesadas e por estarem em pressão atmosférica junto com o gás, elas são capazes de trocar energia de forma colisional com o gás, o que nos permite dizer que as moléculas de OH estão em equilíbrio termodinâmico com o gás. Portanto, a temperatura rotacional de OH ( $T_{rot}$ ), pode ser considerada igual à temperatura do gás (OLIVEIRA, 2011; RIDENTI, 2014; SISMANOGLU, 2010).

A temperatura do rotacional ( $T_{rot}$ ) pode ser obtida por diferentes metodologias. Neste trabalho à determinamos de maneira análoga àquela empregada na temperatura de excitação eletrônica. Por meio das intensidades relativas das linhas de emissão, devido às transições rotacionais de uma molécula, calculamos  $T_{rot}$  a partir da lei de distribuição de Boltzmann (GOMES, 2011). A equação mostrada a seguir estabelece a relação entre a intensidade das linhas de emissão ( $I_{rot}$ ) do espectro rotacional com a distribuição de Boltzmann (GOMES, 2011):

$$I_{rot} = \frac{hcN_jA_j}{\lambda_j} e^{-\left(\frac{E_j}{k_bT_{rot}}\right)} \quad (32)$$

Em que  $N_j$  é a população de átomos do estado superior ( $j$ );  $A_j$  é a correspondente probabilidade de transição (coeficiente de Einstein);  $h$  é a constante de Planck;  $c$  é a constante de velocidade da luz no vácuo; transição  $E_j$  é a diferença de energia de

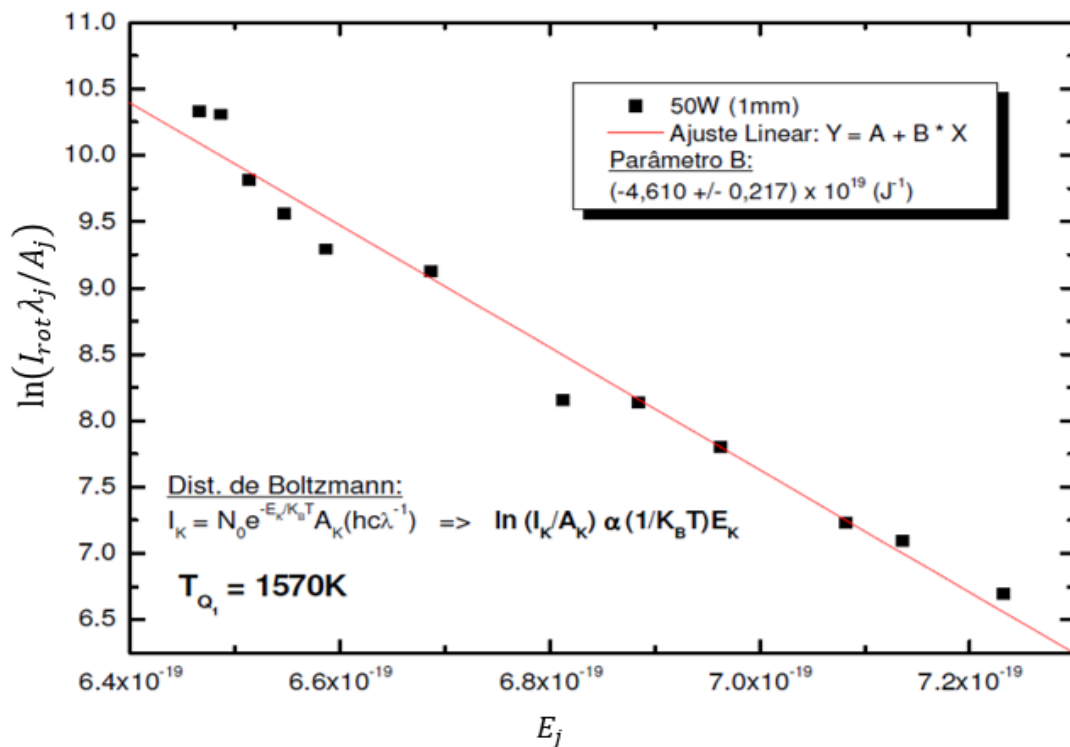
transição entre o nível superior e inferior;  $T_{rot}$  é a temperatura do rotacional;  $\lambda_j$  é o comprimento de onda da transição e  $k_b$  é a Constante de Boltzmann. Arrumando os termos e aplicando-se uma função logarítmica de base- $e$  nesta equação, temos a seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{I_{rot}\lambda_j}{A_j}\right) = \ln(hcN_j) - \frac{E_j}{K_b T_{rot}} \quad (33)$$

O termo  $\ln(hcN_j)$  é constante, logo, ao se traçar um gráfico de  $\ln\left(\frac{I_{rot}\lambda_j}{A_j}\right)$  em função de  $E_j$  observa-se que o coeficiente angular desta reta é dado por  $1/k_B T_{rot}$ .

A Figura a seguir (Figura 20) mostra um gráfico de  $\ln\left(\frac{I_{rot}\lambda_j}{A_j}\right)$  em função de  $E_j$  usado para determinar  $T_{rot}$ .

Figura 20 - Gráfico de  $\ln(I_{rot} \lambda_j / A_j)$  em função de  $E_j$ .



Fonte: SOUSA CORRÊA (2009), modificada pelo autor.

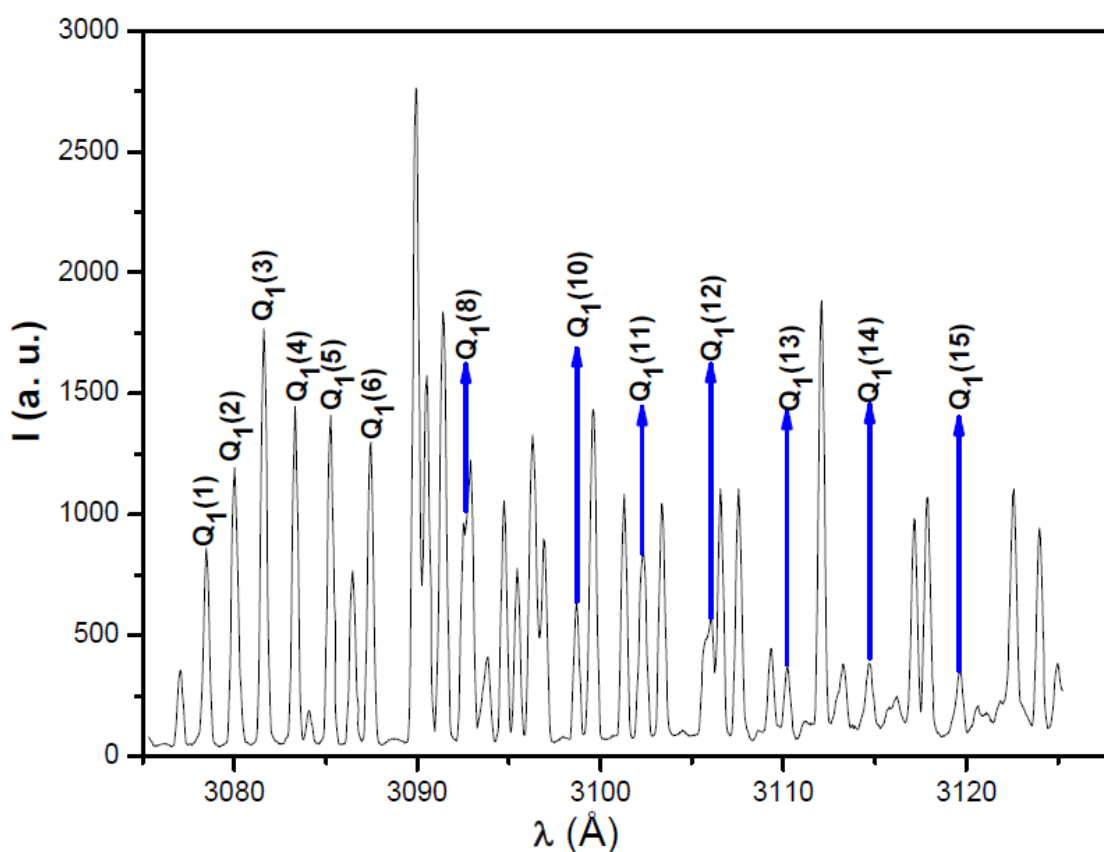
Assim, obtemos o valor de  $T_{rot}$  por meio da declividade da reta,  $1/k_B T_{rot}$ , formada pelos pontos experimentais do gráfico de  $\ln(I_{rot}\lambda_j/A_j)$  em função da energia do estado superior da transição  $E_j$ . Esta diferença pode ser determinada em termos de



energia do estado eletrônico, vibracional e rotacional dos níveis superior e inferior (o nível de referência em  $32440,6 \text{ cm}^{-1}$ , nível vibracional  $v = 0$  do sistema). (OLIVEIRA, 2011; RIDENTI, 2014; SISMANOGLU, 2010).

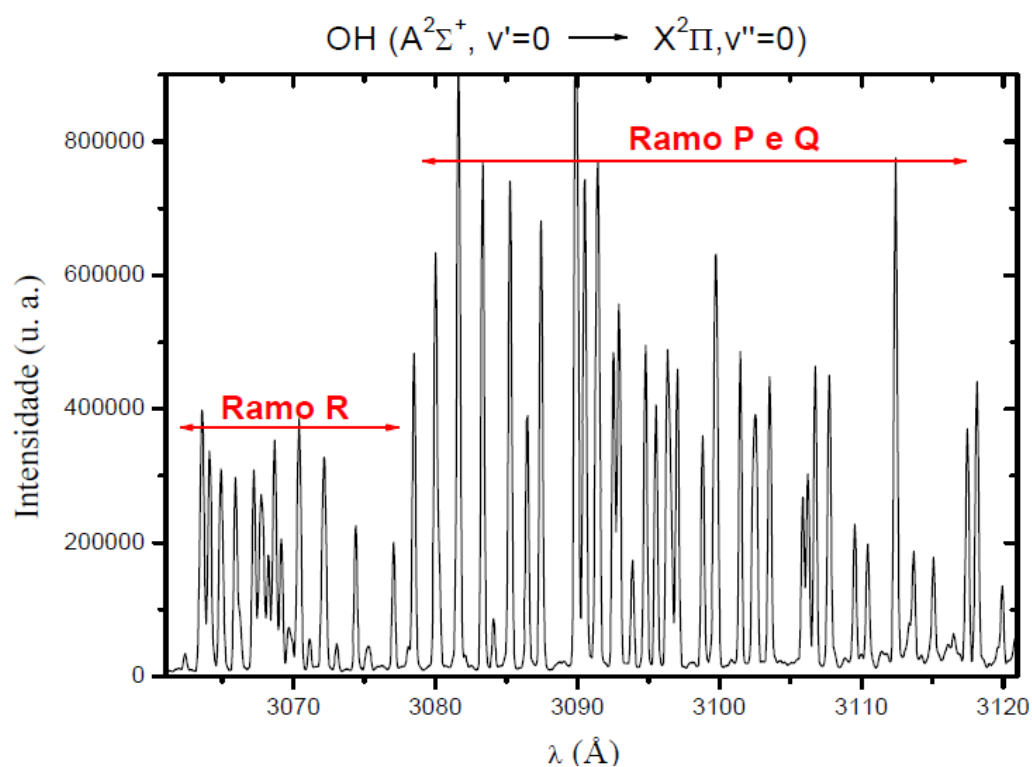
Como dito anteriormente, utilizamos as intensidades das linhas de emissão devido às transições rotacionais da hidroxila OH, especificamente os espectros da transição  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  (ramo  $Q_1$ ) na banda de  $306,0 \text{ nm}$  a  $312,0 \text{ nm}$ . A Figura 21 mostra um espectro típico para as transições rotacionais da molécula OH com a identificação das linhas pertencentes ao ramo  $Q_1$ , enquanto a Figura 22 mostra um espectro típico dos demais ramos (R, P e Q) de emissão da transição OH ( $A^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Pi, v'' = 0$ ).

Figura 21 - espectro típico para as transições rotacionais da molécula OH na faixa de  $3060\text{\AA}$  a  $3120\text{\AA}$



Fonte: GOMES (2011, p. 145).

Figura 22 - Espectro de emissão típico da transição  
OH ( $A^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow X^2\Pi, v''=0$ )



Fonte: OLIVEIRA FILHO (2011, p. 50).

Os parâmetros necessários para confeccionar os gráficos via relação (32) podem ser encontrados na NIST ou em Gomes (2011) e estão contidas na tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros físicos referentes as transições do rotacional OH.

$j$	$\lambda(\text{\AA})$	$E_j(10^{-19}\text{J})$	$A_j(10^6\text{s}^{-1})$
2	3079,951	6,46621	17,0
3	3081,541	6,48641	25,3
4	3083,278	6,51328	33,7
5	3085,196	6,54683	42,2
6	3087,338	6,58693	50,6
8	3092,294	6,68671	67,5
10	3095,586	6,81203	84,1
11	3102,142	6,88407	92,4
12	3106,017	6,96217	100,6
13	3110,223	7,08207	108,8
14	3114,769	7,13627	117,0
15	3119,668	7,43072	125,2

Fonte: GOMES (2011, p. 146).

#### 4.4.5 Determinação da frequência de restauração do plasma

Após a obtenção da densidade eletrônica do plasma podemos então calcular a frequência do plasma ( $w_{pe}$ ) a partir da equação (3) da (seção 3.1).

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

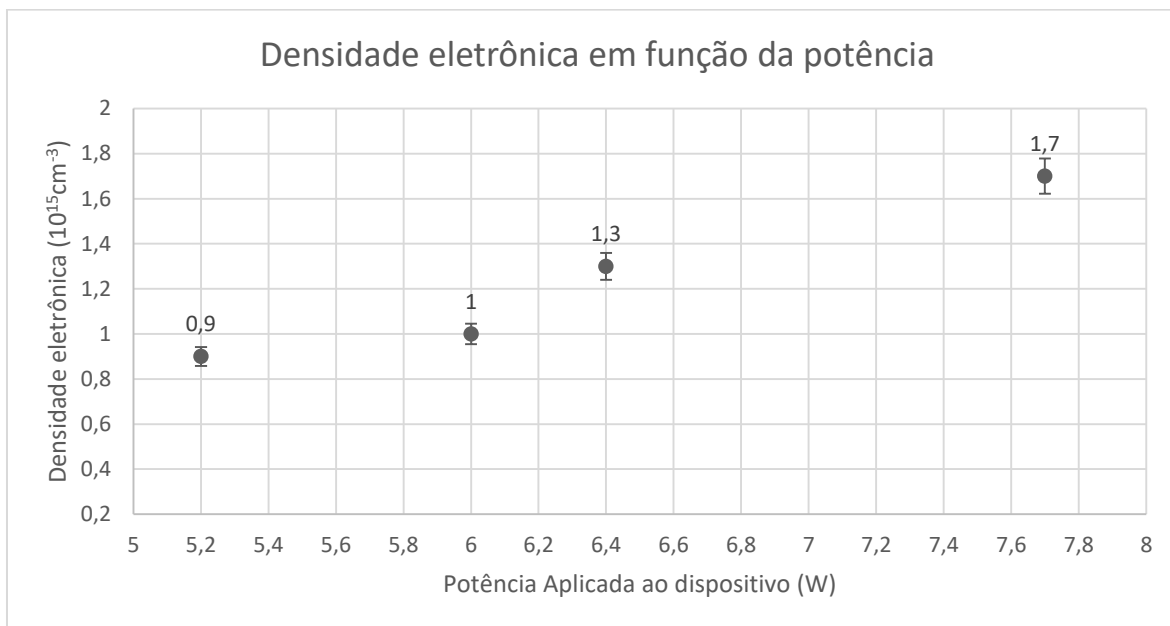
Aplicando os métodos descritos no capítulo 4, foram medidos para o jato de plasma na mistura argônio (98%) e hidrogênio (2%) a uma vazão de 3 L/min os seguintes parâmetros: densidade eletrônica, temperatura eletrônica de excitação e temperatura do gás.

#### 5.1 Densidade eletrônica

Conforme descrito na seção 4.4.2, estudamos a emissão da linha  $H_\beta$  do átomo de hidrogênio, o gás hidrogênio foi adicionado ao argônio como impureza na proporção e 2% unicamente para a medição desta linha. A partir da emissão da linha  $H_\beta$  obtivemos informações da distribuição axial da densidade eletrônica do plasma ( $n_e$ ), para as diferentes potências e frequências incidentes. Utilizamos a largura à meia altura desta linha para inferir este parâmetro, uma vez que a largura do perfil de  $H_\beta$  possui uma direta correlação com a densidade eletrônica do meio, conforme descrito anteriormente. Foi considerado em nosso experimento o alargamento da linha  $H_\beta$  devido ao efeito Stark, pois este é predominante em relação aos demais.

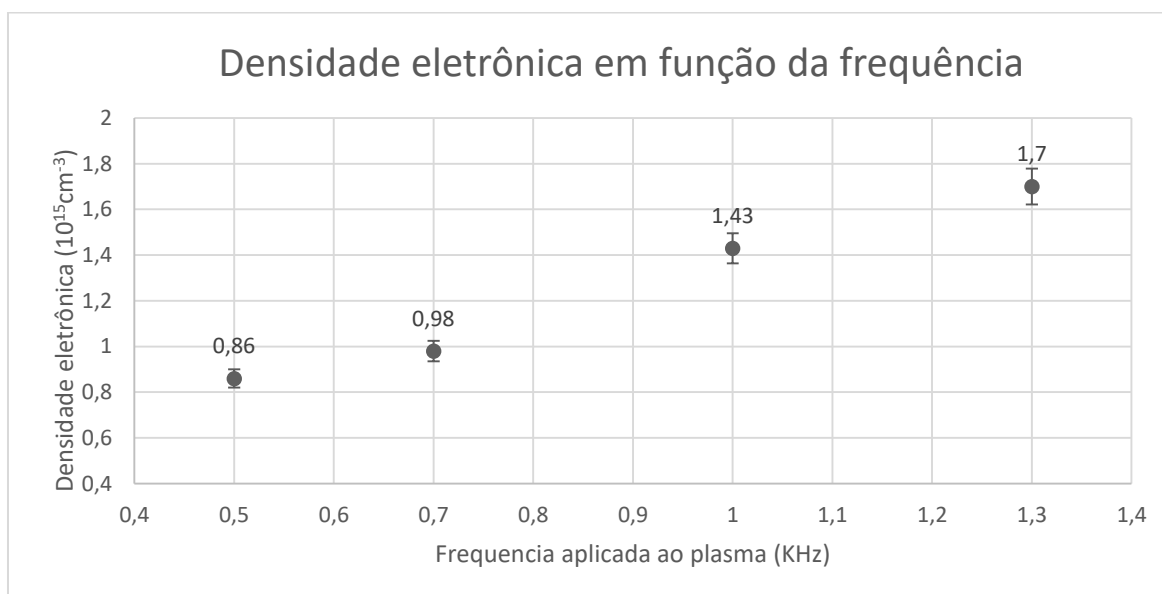
A Figura 23 e a Figura 24 apresentam os valores calculados da densidade eletrônica para as diferentes potências de operação (baixa (5,2 W), média baixa (6,0 W), média (6,4 W) e alta (7,7 W)) e frequência aplicada ao plasma (0,5 KHz, 0,7 KHz, 1,0 KHz e 1,3 KHz) respectivamente.

Figura 23 - Densidade eletrônica em função da potência aplicada ao dispositivo.



Fonte: Próprio autor

Figura 24 - Densidade eletrônica em função da frequência aplicada ao plasma.



Fonte: Próprio autor

Nota-se pelo gráfico da Figura 23 que ao elevarmos a potência do gerador ocorre um incremento no valor de densidade eletrônica, pois o aumento da potência aplicada ao dispositivo acarreta uma elevação na corrente elétrica que circula o plasma e consequentemente no número de elétrons no interior do plasma. O mesmo ocorre

com o aumento da frequência do plasma (Figura 24), uma vez que com o aumento de sucessivas colisões das partículas do gás, maior será o número de elétrons livres no meio.

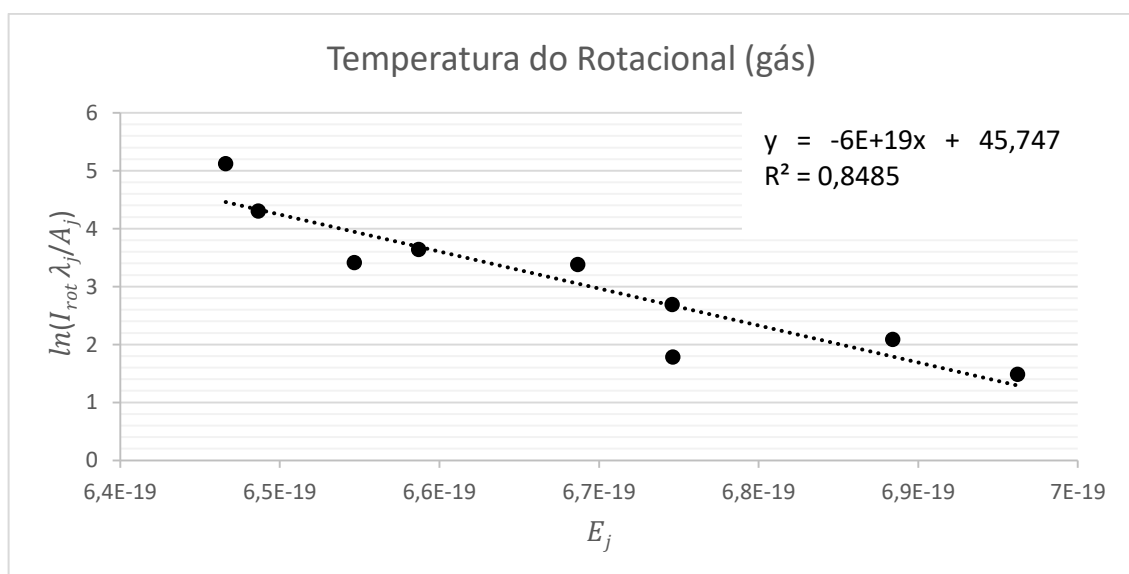
O valor do erro para as densidades eletrônicas está associado à determinação experimental da largura da linha  $H_\beta$  e pode ser encontrado no anexo 1.

Os valores obtidos neste estudo concordam com os valores obtidos por, Gomes (2011), Souza Corrêa, (2009), Ridenti (2014), Sismanoglu (2010), Oliveira Filho (2011) e Oliveira Filho (2016).

## 5.2 Temperatura do gás

Calculamos a temperatura do gás da descarga por meio do espectro de emissão do rotacional da molécula OH pelo método do gráfico de Boltzmann, a Figura 25 mostra um gráfico Boltzmann obtido neste trabalho. Através das intensidades das linhas pertencentes ao ramo (R, P e Q) espectro (306,0nm a 312,0nm), pela lei de distribuição de Boltzmann determinamos os valores das temperaturas rotacionais da hidroxila OH, logo, as temperaturas do gás. A Figura 25 mostra uma grande semelhança na distribuição dos pontos em comparação com os resultados obtidos por Sousa Corrêa (2009) (Figura 20).

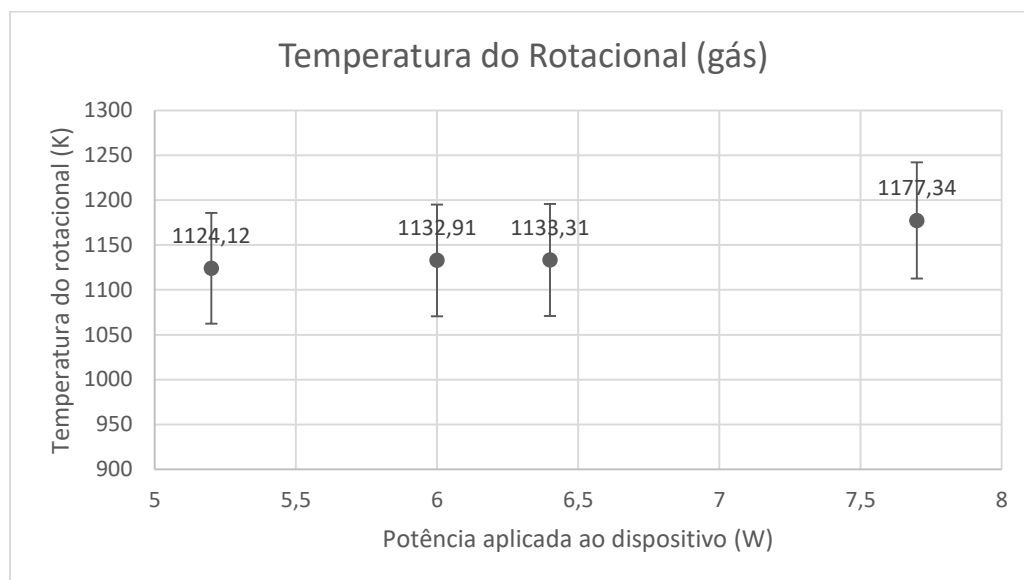
Figura 25 - Gráfico de  $\ln(I_{rot} \lambda_j / A_j)$  em função de  $E_j$  utilizando os ramos R, P e Q para a potência de 6,4 W com frequência de 1 KHz



Fonte: Próprio autor.

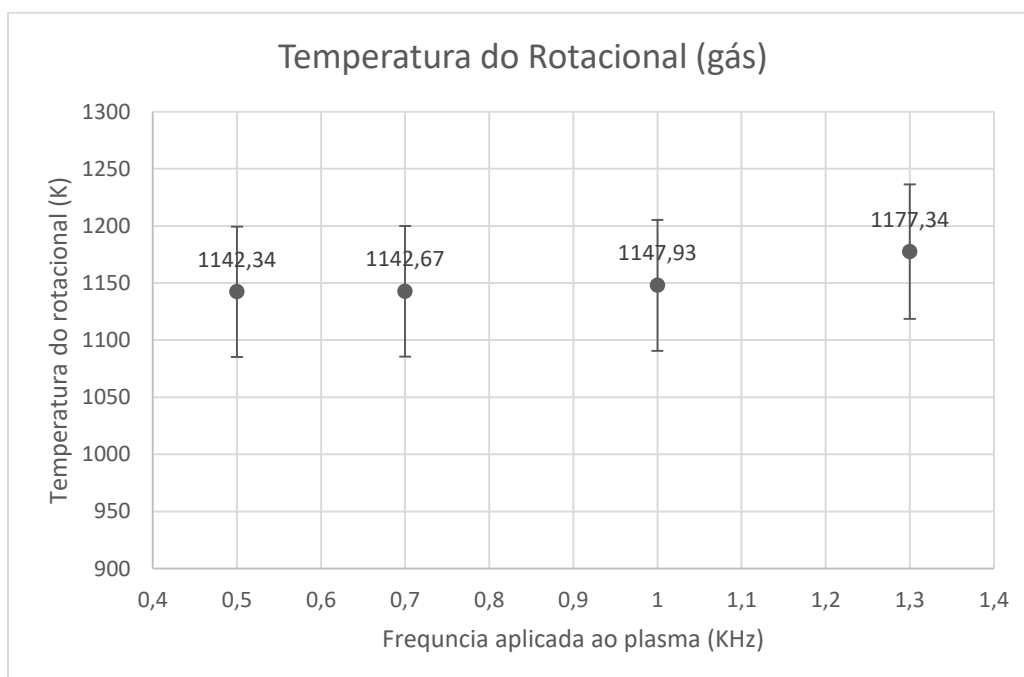
Os valores determinados para a temperatura do gás em diferentes tensões do dispositivo são mostrados na Figura 26. A Figura 27 mostra esta temperatura para diferentes valores de frequência aplicada ao plasma.

Figura 26 - Temperatura do rotacional OH em função da potência aplicada ao dispositivo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Temperatura do rotacional OH em função da frequência aplicada ao plasma.



Fonte: Próprio autor.

Analisando as figuras 26 e 27 notamos que a temperatura do rotacional e por consequência a temperatura do gás aumenta pouco a medida que aumentamos a potência e a frequência do dispositivo, este pequeno aumento deve-se ao fato de não haver um incremento grande na potência do dispositivo ao passo que esta não é capaz a perda radiativa temperatura.

Um aumento na temperatura do gás em resposta a o aumento na potência e frequência aplicada ao plasma condiz com a teoria, uma vez que quanto maior a densidade eletrônica, ou seja, quanto maior a quantidade de elétrons no meio e consequentemente maior a dissipação de energia causada sobretudo pela transferência de energia dos elétrons colidindo repetidas vezes com as partículas pesadas.

Os valores determinados neste estudo concordam com os valores obtidos por, Gomes (2011), Souza Corrêa, (2009), Ridenti (2014), Sismanoglu (2010), Oliveira Filho (2011) e Oliveira Filho (2016).

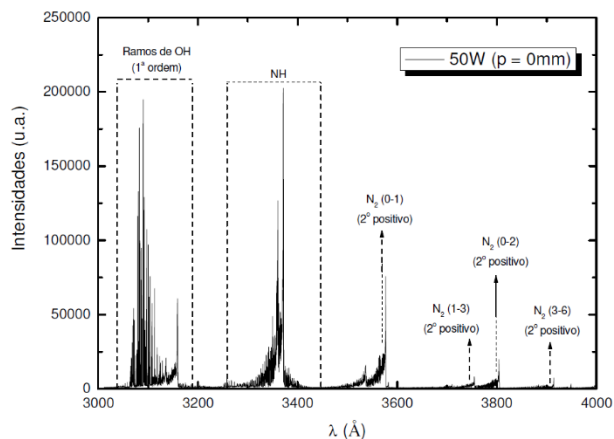
O valor do erro associado é derivado do erro do ajuste linear, para o cálculo foi utilizado a teoria de propagação de erros (anexo 1).

### **5.3 Temperatura eletrônica de excitação**

A técnica empregada para estimar a temperatura eletrônica será o método gráfico de Boltzmann (Boltzmann plot method) através de linhas atômicas do argônio emitidas pelo plasma. Para a identificação destas linhas utilizou-se o Catálogo NIST, onde foi feita uma busca pelas linhas neutras (ArI) e ionizadas (ArII, ArIII,...) do argônio, a partir de espectros de emissão desde o ultravioleta até o infravermelho próximo (300nm a 820nm), os quais são adquiridos com o monocromador (seção 4.1). Souza Corrêa (2009) em seu trabalho de doutorado identificou todas as transições do argônio emitidas pelo microjato plasma (Figura 28, a, c, e, g), estas emissões são mostradas

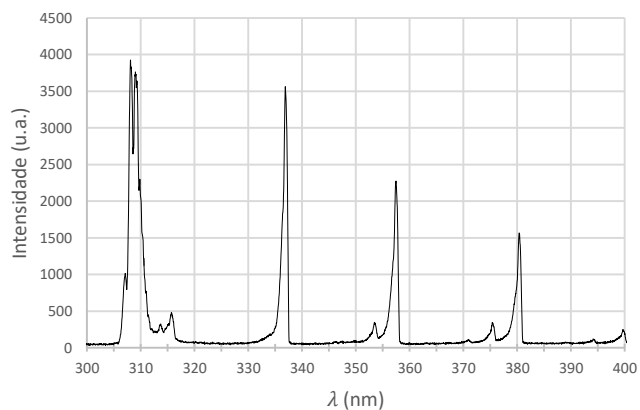
a seguir junto com o espectro e emissão adquirido neste trabalho (figura 28, b, d, f, h) para melhor visualização do espectro de emissão do argônio.

Figura 28 a - Espectro de emissão do argônio (3000Å à 4000Å).



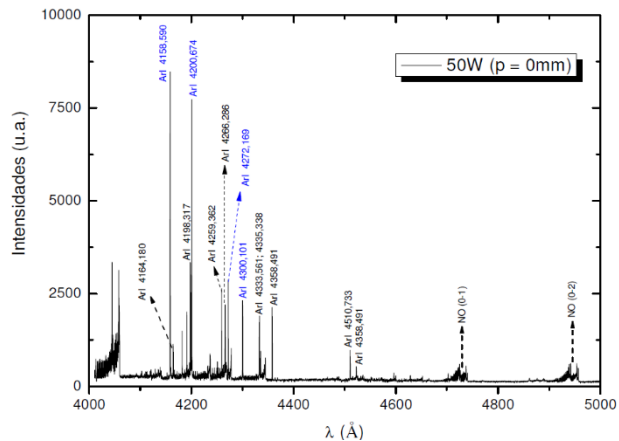
Fonte: SOUZA CORRÊA (2009, p. 121).

Figura 28 b - Espectro de emissão do argônio (300nm à 400nm).



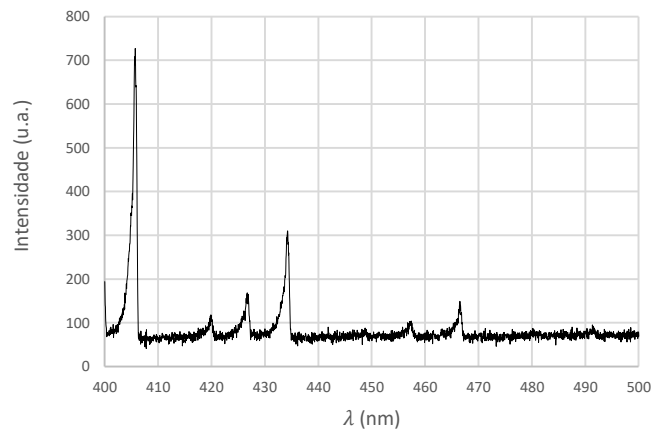
Fonte: Próprio autor.

Figura 28 c - Espectro de emissão do argônio (4000Å à 5000Å).



Fonte: SOUZA CORRÊA (2009, p. 121).

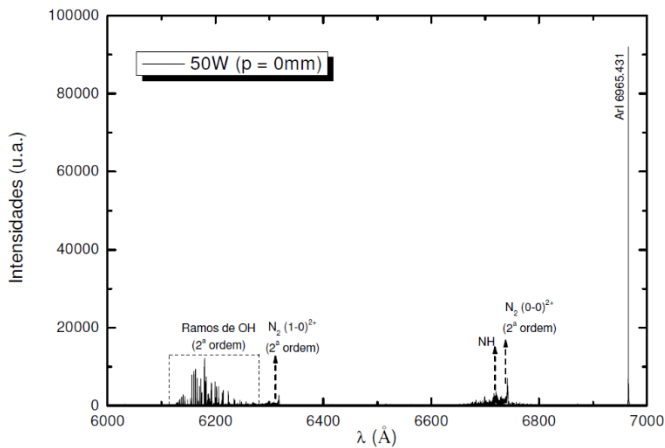
Figura 28 d - Espectro de emissão do argônio (400nm à 500nm).



Fonte: Próprio autor.

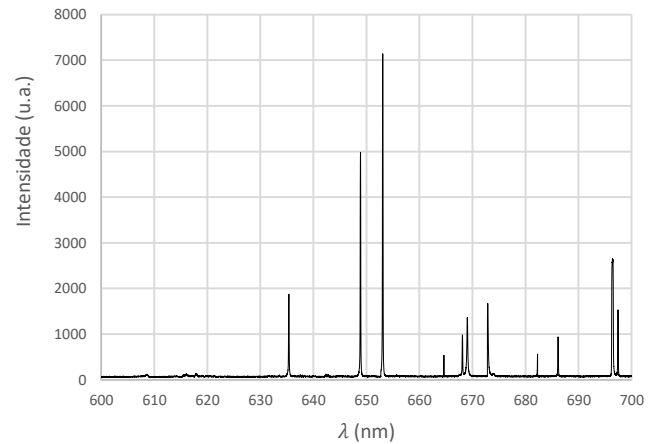


Figura 28 e - Espectro de emissão do argônio (6000Å à 7000Å).



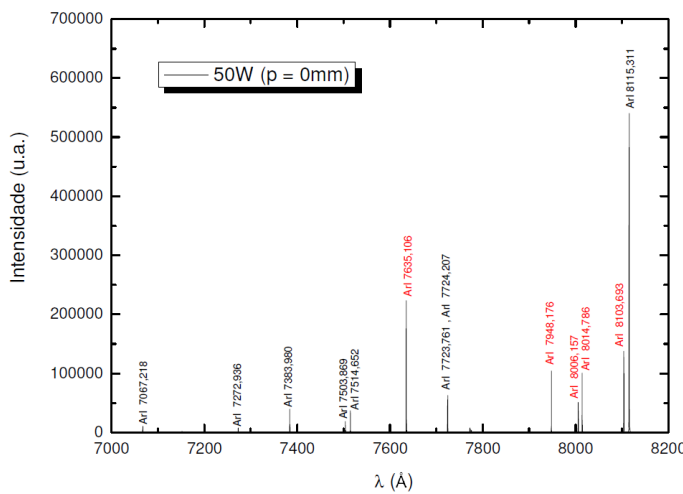
Fonte: SOUZA CORRÊA (2009, p. 122).

Figura 28 f - Espectro de emissão do argônio (600nm à 700nm).



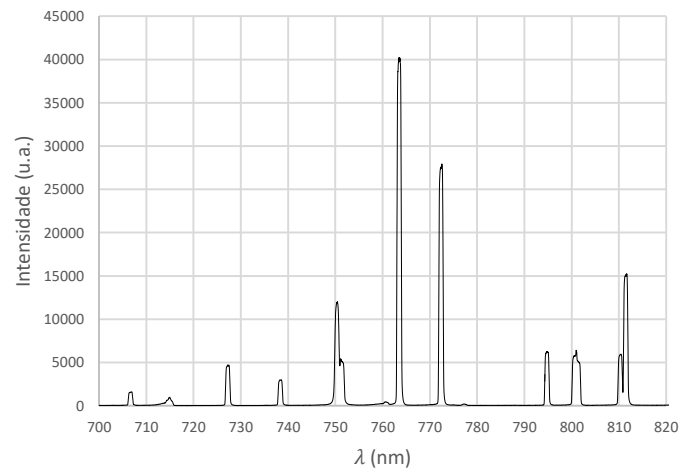
Fonte: Próprio autor.

Figura 28 g - Espectro de emissão do argônio (7000Å à 8200Å).



Fonte: SOUZA CORRÊA (2009, p. 122).

Figura 28 h - Espectro de emissão do argônio (700nm à 820nm).



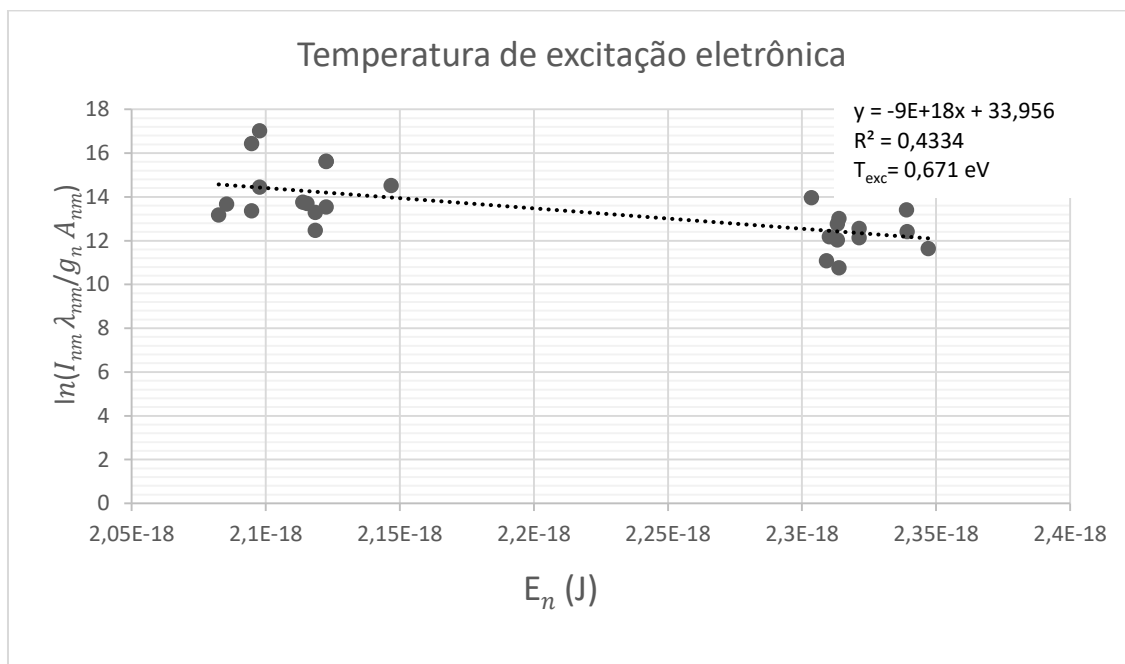
Fonte: Próprio autor.

Nota-se uma grande semelhança entre os espectros obtidos por Souza Corrêa (2009) e os obtidos neste estudo.

Foram identificadas para o argônio, doze linhas na região do azul (400nm a 500nm) e quatorze linhas na região do vermelho (690nm a 820nm). Tendo em mãos estas emissões do argônio medimos as suas intensidades, bem como, utilizando-se a base de dados do NIST para o produto entre os pesos estatísticos ( $g_n$ ), bem como os

coeficientes de Einstein ( $g_n A_{nm}$ ) dessas linhas atômicas, assim como suas energias de transições eletrônicas de níveis superiores ( $E_n$ ) (tabela 1) elaboramos o gráfico de  $\ln(I_{nm}\lambda_{nm}/g_n A_{nm})$  em função de  $E_n$  conforme descrito na seção 4.2.2. A Figura 29 mostra um gráfico de  $\ln(I_{nm}\lambda_{nm}/g_n A_{nm})$  em função de  $E_n$  obtido neste trabalho. Nota-se uma grande semelhança na distribuição dos pontos em comparação com os resultados obtidos por Sousa Corrêa (2009) (Figura 19).

Figura 29 - Temperatura de excitação eletrônica para a potência de 7,7 W e 1,3 KHz

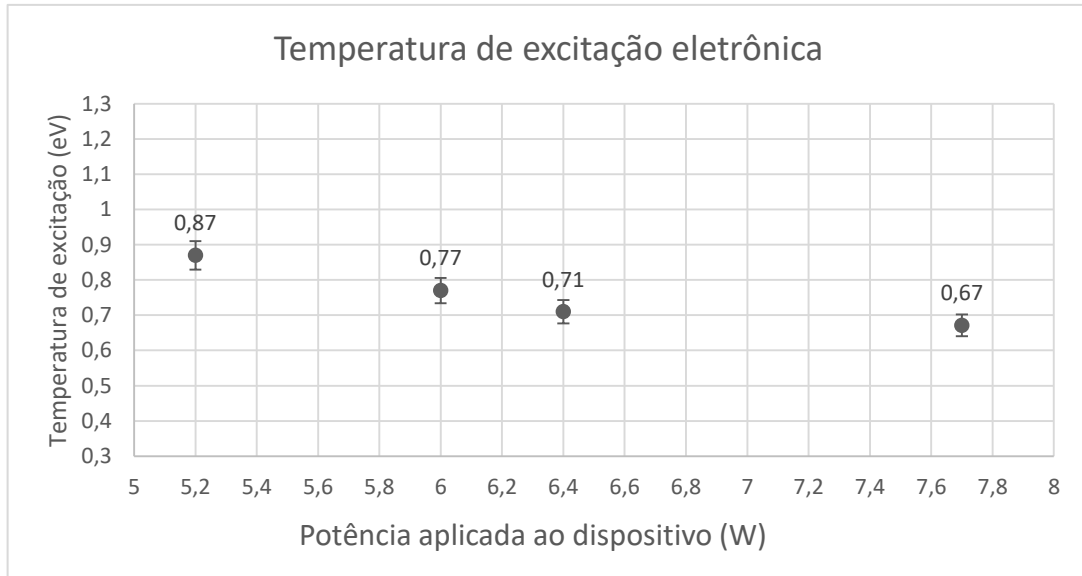


Fonte: Próprio autor

Alguns autores optam por descartar pontos mais dispersos em relação ao ajuste linear, o que não foi feito neste trabalho uma vez que não obtivemos pontos muito dispersos.

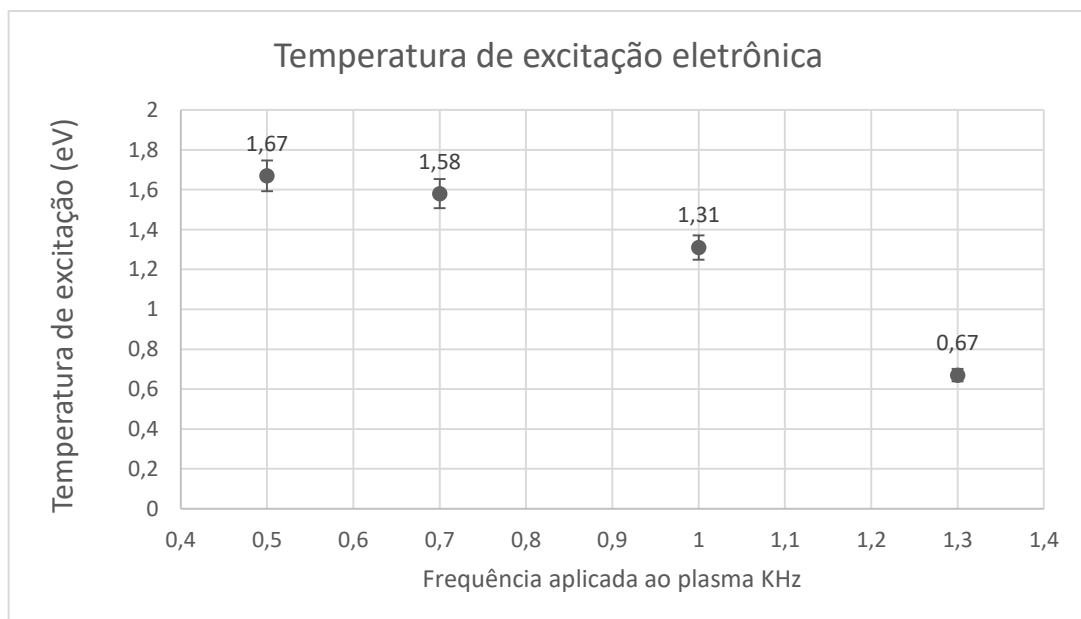
As Figura 30 e a Figura 31 a seguir, mostram respectivamente os valores obtidos para  $T_{exc}$  para os diferentes valores de potência e frequência aplicada ao dispositivo gerador de plasma.

Figura 30 - Temperatura de excitação eletrônica em função da potência aplicada ao dispositivo.



Fonte: Próprio autor

Figura 31 - Temperatura de excitação eletrônica em função da frequência aplicada ao plasma.



Fonte: Próprio autor

Ao analisarmos os gráficos (Figura 30 e Figura 31), observamos que diferente da densidade eletrônica e da temperatura do gás, a temperatura eletrônica diminui à medida que aumentamos a potência e a frequência do dispositivo.

Ridenti (2014) argumenta em sua tese de doutorado que a temperatura eletrônica de excitação em geral, é função crescente do campo elétrico reduzido, sendo comum observar a diminuição do campo elétrico com o aumento da densidade eletrônica. Mesmo que apenas a solução exata das equações de Maxwell juntamente com as equações cinéticas – ou as equações de fluidos – com detalhadas condições de contorno poderiam mostrar com exatidão a dependência dessas grandezas.

Contudo, por meio apenas do princípio da conservação da energia, ainda é possível afirmar que a temperatura eletrônica diminui à medida que o campo elétrico aumenta, basta que a densidade eletrônica aumente o suficiente fazendo com que ocorra uma maior dissipação de energia. Vários experimentos (inclusive o deste trabalho) mostraram que o aumento da potência aplicada está sempre associado a um aumento da densidade eletrônica, e, portanto, da densidade de corrente (RIDENTI, 2014).

Os valores determinados neste estudo concordam com os valores obtidos por, Gomes (2011), Souza Corrêa, (2009), Ridenti (2014), Sismanoglu (2010), Oliveira Filho (2011) e Oliveira Filho (2016).

O valor do erro associado é derivado do erro do ajuste linear, para o cálculo foi utilizado a teoria de propagação de erros anexo 1.

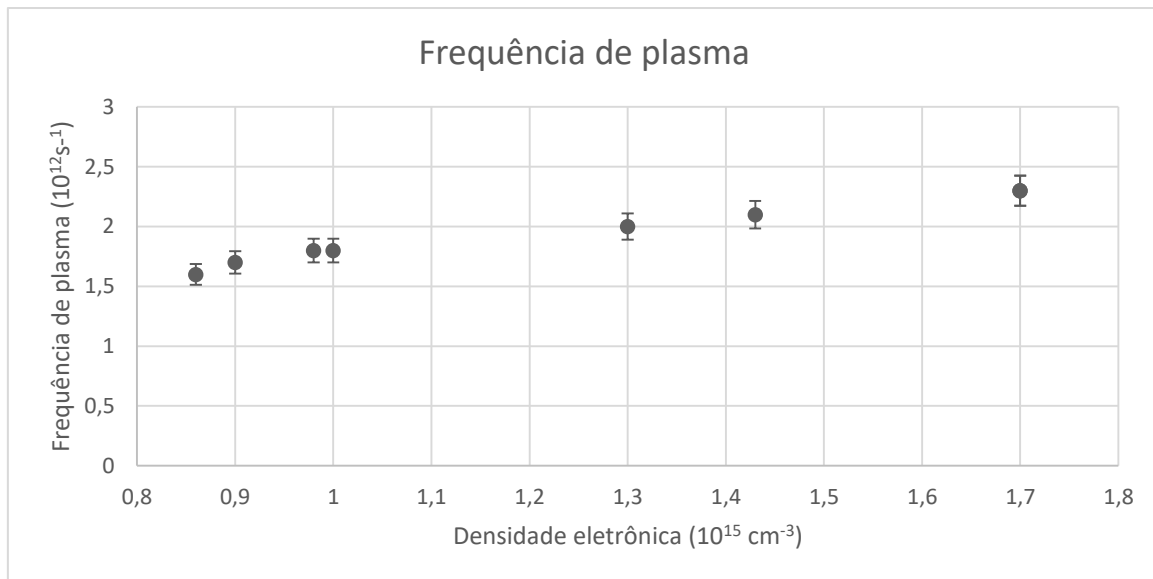
## 5.4 Frequência de Plasma

Uma das manifestações do comportamento coletivo do plasma é a propagação de oscilações das partículas do plasma. Como descrito na seção 3.1, o plasma, ao sofrer uma perturbação eletromagnética tem a capacidade de retornar ao equilíbrio (neutralidade elétrica macroscópica), essa propagação restauradora ou frequência restauradora é também chamada de frequência do plasma ( $\omega_{pe}$ ), sendo dada pela equação  $\omega_{pe} = (n_e e^2 / m_e \epsilon_0)^{1/2}$  (equação 3).

Para a condição de plasma, é necessário que a frequência de restauração seja maior que a frequência típica de colisão dos portadores de carga com as espécies neutras do meio ( $\nu$ ). Para plasmas de argônio à pressão atmosférica em condições iguais a deste estudo, considera-se  $\nu \approx 6,8 \times 10^{11} s^{-1}$  uma aproximação válida (GOMES, 2011). Desta forma, analisando a Figura 32 podemos concluir que a frequência do plasma é

maior que a frequência de colisão das partículas do meio, ou seja, esta condição é satisfeita para o plasma deste estudo.

Figura 32 - Frequência de restauração do plasma em função da densidade eletrônica.



Fonte: Próprio autor.

Não foi possível realizar os cálculos dos parâmetros, comprimento de Debye ( $\lambda_D$ ) e parâmetro de plasma ( $g$ ) uma vez que para tal necessita-se da temperatura de elétrons  $T_e$ . Como descrito na seção de equilíbrios (seção 3.5), em plasmas em pressão atmosférica onde o grau de ionização é moderado e os processos de excitação ocorrem fundamentalmente por meio de colisões com elétrons. Geralmente, observa-se que  $T_e$  e  $T_{exc}$  são diferentes nos plasmas em pressão atmosférica, pois, a condição de ETLC não é satisfeita devido principalmente a baixa densidade de elétrons (SISMANOGLU, 2010).

Sismanoglu (2010) argumenta em sua tese de doutorado que diferente da temperatura de excitação a temperatura de elétrons é bastante difícil de ser obtida experimentalmente por meio de métodos espectroscópicos, e que estes resultados representam apenas a energia média de elétrons no corpo do plasma, sendo que até o momento, não há informações detalhadas acerca da química e da física de plasma nestas microdescargas operadas em alta pressão.

## 6 CONCLUSÃO

O estudo e a geração de plasmas frios em pressão atmosférica é recente no mundo científico. Nesta dissertação, os estudos foram investidos na modalidade de plasmas produzidos por descarga em barreira dielétrica (DBD) operados em corrente alternada. O dispositivo gerador de plasma possui quatro níveis de potência discretos (5,2 W, 6,0 W, 6,4 W e 7,7 W), e quatro níveis de frequência (0,5KHz, 0,7KHz, 1KHz e 1,3KHz) e opera usando argônio a uma vazão de 3 L/min (ajustável) como gás de trabalho.

Através da espectroscopia óptica de emissão, uma técnica não intrusiva, realizou-se a caracterização do jato de plasma de argônio gerados em pressão atmosférica. A partir da teoria de alargamento das linhas de emissão da série de Balmer para o átomo de hidrogênio, em especial para a raia  $H_\beta$  determinamos a densidade eletrônica do plasma. A densidade do plasma é proporcional a potência e a frequência aplicada, tendo seu valor mínimo  $(0,86 \pm 0,05)10^{15} \text{ cm}^{-3}$  na potência de 7,7 W e frequência de 0,5KHz, e máxima em  $(1,7 \pm 0,09)10^{15} \text{ cm}^{-3}$  na potência de 7,7 W e frequência de 1,3 KHz.

Foi possível determinar a temperatura de excitação eletrônica e através da lei de distribuição de Boltzmann. Para obtermos as funções de distribuição dos estados atômicos experimentais utilizamos as intensidades das linhas de emissão dos espectros do argônio na faixa de comprimento de onda de 400,0nm a 812,0nm. A  $T_{exc}$  mostrou-se inversamente proporcional ao aumento de potência e frequência do dispositivo. O valor mínimo para a  $T_{exc}$  foi de  $(0,67 \pm 0,03) \text{ eV}$  para a potência 7,7 W e frequência 1,3KHz e o valor máximo em  $(1,67 \pm 0,08) \text{ eV}$  na potência de 7,7 W e frequência de 0,5KHz.

Utilizando também a lei de distribuição de Boltzmann determinou-se a temperatura da descarga (temperatura do gás) por meio do espectro de emissão da molécula OH. Notou-se que  $T_g$  é proporcional ao aumento de potência e frequência do dispositivo. O valor mínimo para a  $T_g$  foi de  $(1124,12 \pm 63) \text{ K}$  para a potência 7,7 W e frequência 0,5KHz até o valor máximo em  $(1177,34 \pm 66) \text{ K}$  na potência de 7,7 W e frequência de 1,3KHz.

Foi possível realizar o cálculo da frequência restauradora do plasma, os resultados da ordem de  $\sim 10^{-12} \text{ Hz}$  nos dizem que ao sofrer uma perturbação eletromagnética o

plasma estudado possui a capacidade de retornar à sua condição de equilíbrio (neutralidade elétrica macroscópica).

## 7 REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, F. A.; FARIA, J. F.; CARDOSO, C. F. **Avaliação da Eficiência da Radiação Ultra Violeta da Esterilização de Embalagens Plásticas**. 1524 Ciênc. agrotec., Lavras, v. 32, n. 5, p. 1524-1530, set./out., 2008.

ALVES, D. P. **Construção de um reator de plasma frio à pressão atmosférica**. Trabalho de Conclusão de curso (Licenciatura em Física), Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, Espírito Santo, 2016.

ALVES, D. P.; PINHEIRO, C. J. G.; MOISES C. R.; PASSAMAI J. L.; MELO, D. C. A. **Gerador de Plasma frio de baixo custo**, p. 195-197. In: São Paulo: Blucher, 2017.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. 3 ed. Nova York: Springer-Verlag, 2004. 678 p.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Orientações gerais para central de esterilizações. Secretaria de assistência à saúde**. Rio de Janeiro-RJ. 2011.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Orientações gerais para central de esterilização. Brasília** (Série A: Normas e manuais técnicos, 108). 2001.

BRUNET, H., LACOUR, B., ROCCA SERRA, J., LEGENTIL, M., MIZZI, S., PASQUIERS, S. & PUECH, V. **Theoretical and experimental studies of phototriggered discharges in argon and neon**. Journal of Applied Physics 68(9): 4474–4480, 1990.

CALZADA, M. D. **Spectroscopy methods applied to the research in plasmas at atmospheric pressure**. Journal of Physics: Conference Series, v. 133, n. 1, p. 1-9, 2008

DONATELLI, L. **Autoclave – O Equipamento de Esterilização mais recomendado pelas Vigilâncias Sanitárias. Veja Porquê no Comparativo Autoclave x Estufa**. 2011. Disponível em <<http://www.cristofoli.com/biosseguranca/autoclave-x-estufa/>> Acesso em 17 de novembro de 2016.

FAO, IFAD and WFP. 2015. **Achieving Zero Hunger: the critical role of investments in social protection and agriculture**. Rome, FAO. 2015.

FARIAS, E. E. **Estudo do Plasma produzido por descarga elétrica no limiar da transição Townsend – “glow”**. Dissertação de mestrado apresentado a Universidade Federal Fluminense. 2006.

FELIPINI, C. L. Noções sobre plasma térmico e suas principais aplicações. Usjt integração. Nº 41. Jun. de 2005.

FERNANDES Jr, R. C.; KANAAN, A.; M. GOMES, J. M. S. **As ferramentas do Astrônomo: O que medimos, como medimos e o que aprendemos**. Observatórios Virtuais, 2002.

FEUP (FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO). **Co-incineração versus Incineração Dedicada**. Porto: FEUP, 2015a. Disponível em: <<https://web.fe.up.pt/~jotace/gtresiduos/coincversus.htm>>. Acesso em: 02 dez. 2018.

GALVÃO R. M. O. **Introdução à física de plasmas e suas aplicações tecnológicas**. VI Escola do CBPF, 2006. Disponível em <[mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/graduacao/pdf\\_g1/G1-EscolaCBPF.pdf](http://mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/graduacao/pdf_g1/G1-EscolaCBPF.pdf)> Acesso em 23 de out. 2018.

GASPERI, J. I. **Aplicações do plasma térmico e descarga corona para eliminação de resíduos ambientalmente perigosos**. Trabalho de Conclusão de Curso de Química, UFSC. 2008.

GIGOSOS, M. A.; CARDEÑOSO, V. **New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics**. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, v. 29, p. 4795-4838, aug. 1996.

GOMES, M. P. **Microplasmas em equilíbrio de Excitação**. 214f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2011.

HERZBERG, G. H. **Molecular spectra and molecular structure – I. spectra of diatomic molecules**. 2 ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 658p. 1950.

JUCHEM, P. P.; et al. **Riscos à Saúde da Radiação Ultravioleta**. Revista da sociedade brasileira de cirurgia plástica. Vol 13, n2, 1998.

LAUX, C. O. et al. **Optical diagnostics of atmospheric pressures air plasmas**. Plasma source of Science and Technolgy, v. 12, n. 2, p. 125-138, Feb. 2003.

LOPES, B. B. **Utilização de plasmas em pressão atmosférica para modificação de polímeros biocompatíveis**. Dissertação de mestrado da Universidade Estadual Paulista.

LUZ, M. L. G. S. **Diversidade de plasmas** (2012). Disponível em <<https://wp.ufpel.edu.br/mlaura/2012/09/15/diversidade-de-plasmas/>> Acesso em 14/01/2019)



MACHADO, M. M.; et al. **Construção de um reator de plasma descarga corona para eliminação de compostos orgânicos voláteis.** Quim. Nova, Vol. 38, No. 1, 128-131, 2015.

MAGNAGO, L. R. F. **Efeito do plasma atmosférico frio em cultura de microrganismos da microbiota oral canina.** Trabalho de Conclusão de Curso de Medicina Veterinária, UFES, 2018.

MARTINS, F. C.; FARIAS, R. M. **Produção de Alimentos x Desperdício: Tipos, Causas e como Reduzir Perdas na Produção Agrícola – Revisão.** Revista da FZVA, Uruguaiana, v. 9, n. 1, p. 20-32. 2002.

MOREIRA, A. J. **Estudo e desenvolvimento de sistemas de esterilização por plasma.** Dissertação de mestrado em Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. 2006.

NASCIMENTO NETO, A. B. **Desenho e Construção de um Protótipo Gerador de Jato de Plasma Frio à Pressão Atmosférica para Aplicações Biomédicas.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

NIST - National Institute of Standards and Technology. Disponível em <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD>. Acesso em 12 de nov. 2018.

OLIVEIRA, C. **Caracterização de micro-jatos RF de plasma em misturas Argônio-hidrogênio, Argônio-Água e Argônio-Etanol.** (Dissertação de Mestrado); Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), 2011.

OLIVEIRA, C. **Construção e caracterização de um reator de descargas elétricas em superfícies líquidas para tratamento de biomassa.** Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular); Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), 2016.

OLIVEIRA, K. C. F.; SOARES, L. P.; ALVES, A. D. **Irradiação de Alimentos: Extensão da Vida Útil de Frutas e Legumes.** Saúde & Amb. Rev., Duque de Caxias, v.7, n.2, p.52-57, jul-dez 2012.

RIDENTI, M. A. **Diagnóstico e modelagem de plasmas gerados por micro-ondas e aplicações.** Tese (doutorado em ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física, 2014.

ROCHA, V. **Esterilização de materiais termossensíveis através de aplicação de plasma gerado por descarga com barreira dielétrica (DBD).** 2009. 160 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2009.

SANTOS, A. C. P. **Redução aluminotérmica do óxido de tântalo usando uma tocha de plasma como ignitor.** Tese de doutorado apresentado a Centro de Ciências Exatas e da Terra da UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE. 2007.

SHEN, W.; LI, Z.; LIU, Y. **Surface chemical functional groups modification of porous carbon**. Recent Pat. Chem. Eng. 1, 27, 2008.

SISMANOGLU, B. N. **Caracterização de microplasmas anulares e tubulares. Aplicação em microjatos de plasma**. (Dissertação de Mestrado); Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), 2005.

SISMANOGLU, B. N. **Estudo e caracterização de microplasmas luminescentes através da espectroscopia óptica de emissão**. 200f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2010.

STAACK, D.; FAROUK, B.; GUTSOL, A.; FRIDMAN, A. **DC normal glow discharges in atmospheric pressure atomic and molecular gases**. Plasma Sources Science and Technology, v. 17, p. 025013-125026,

TAGASHIRA, H., SAKAI, Y. & SAKAMOTO, S. **The development of electron avalanches in argon at high E/N values: II. Boltzmann equation analysis**. J. Phys. D: Appl. Phys. 10: 1051– 1063. 1977.

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. **Tecnologia de Plasma. Laboratório de Análise de Resíduos**. 2011.

WANG, Q.; KOLEVA, I.; M. DONNELLY, V.; J. ECONOMOU, D. **Spatially resolved diagnostics of an atmospheric pressure direct current helium microplasma**. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 38, p. 1690, may 2005.

## Anexo 1 – Teoria de Propagação de Incertezas

Esta teoria de propagação de erros foi utilizada nesta dissertação e foi retirada e modificada da tese de doutorado de Sousa Corrêa (2009).

Seja  $K$  uma grandeza mensurada experimentalmente que dependa de outras grandezas  $x$ ,  $y$  e  $z$ , cujas incertezas associadas são  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  e  $\Delta z$ , respectivamente. Consideramos, neste caso, que estas grandezas são independentes umas das outras, ou seja, o processo de medição de uma delas não afeta a incerteza das demais. Dessa forma, pela teoria de propagação de incerteza, que decorre de conceitos estatísticos e do cálculo diferencial, a incerteza desta grandeza mensurada,  $\Delta K(x, y, z)$ , pode ser obtida a partir de uma expressão geral dada por:

$$\Delta K(x, y, z) = \sqrt{\left(\frac{\partial K(x, y, z)}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial K(x, y, z)}{\partial y} \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial K(x, y, z)}{\partial z} \Delta z\right)^2} \quad (A.1)$$

A seguir, a partir da Equação (A.1), são deduzidas as fórmulas de incertezas referentes aos parâmetros físicos determinados para nossos plasmas, cujos valores foram apresentados no Capítulo 5 e 6.

### Incerteza de Densidade Eletrônica ( $\Delta n_e$ )

Pela Equação do alargamento Stark para a linha  $H_\beta$  fornecida pela equação 28 (veja Seção 4.2.1), podemos expressar:

$$n_e(\alpha) = 1,12 \times 10^{16} \alpha^{1,5} [cm^{-3}] \quad (A.2)$$

Sendo,  $\alpha = \Delta \lambda_{Stark}$ , i.e.,  $\alpha$  corresponde à largura à meia-altura do perfil da linha  $H_\beta$  associada ao efeito Stark. Aplicando-se a definição da Equação (A.1) para a Equação (A.2), temos:

$$\Delta n_e(\alpha) = \sqrt{\left(\frac{\partial n_e(\alpha)}{\partial \alpha} \Delta \alpha\right)^2} \quad (A.3)$$

Dividindo-se a Equação (A.3) por  $n_e$  e aplicando-se a Equação (A.2), obtemos:

$$\frac{\Delta n_e(\alpha)}{n_e(\alpha)} = \sqrt{\frac{1}{n_e(\alpha)^2} (1,12 \times 10^{16} 1,5 \alpha^{0,5} \Delta \alpha)^2}$$

Por mera álgebra:

$$\frac{\Delta n_e(\alpha)}{n_e(\alpha)} = \sqrt{\frac{1}{n_e(\alpha)^2} (1,5)^2 \left(1,12 \times 10^{16} \alpha^{0,5} \alpha \frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta n_e(\alpha)}{n_e(\alpha)} = \sqrt{\frac{1}{n_e(\alpha)^2} (1,5)^2 \left(n_e(\alpha) \frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta n_e(\alpha)}{n_e(\alpha)} = 1,5 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$$

$$\Delta n_e(\alpha) = 1,5 \frac{\Delta \alpha}{\alpha} n_e(\alpha) \quad (A.4)$$

A Equação (A.4) é a expressão final para o cálculo das incertezas associadas com as densidades eletrônicas medidas em nossos experimentos. Estas incertezas dependem apenas da grandeza  $n_e$  e da largura à meia-altura do perfil Stark da linha  $H_\beta(\alpha)$  juntamente com sua incerteza ( $\Delta \alpha$ ).

### **Incerteza das Temperaturas Rotacionais ( $\Delta T_{rot}$ ) e de Excitação Eletrônica ( $\Delta T_{exc}$ )**

Pela Equação de intensidade de linhas atômicas e/ou moleculares (Seção 3.6.3 e Seção 3.6.4 respectivamente), temos que o coeficiente angular da reta  $\theta$  (o qual está associado à reta de um gráfico monolog da intensidade de uma determinada linha  $I_k$  em função da energia do estado superior  $E_k$  associada com a mesma) é numericamente proporcional ao inverso do produto da constante de Boltzmann ( $k_b$ ) por uma determinada temperatura (Seção 4.2.2):

$$Coef. Angular = \theta \propto -\frac{1}{k_b T}$$

Assim,

$$T(\theta) \propto -\frac{1}{k_b \theta} \quad (A.5)$$

Dessa forma, aplicando-se a definição da Equação (A.1) para a Equação (A.5), obtemos:

$$\Delta T(\theta) = \sqrt{\left(\frac{\partial T(\theta)}{\partial \theta} \Delta \theta\right)^2} \quad (A.6)$$

Dividindo-se a Equação (A.6) por  $T(\theta)$  e aplicando-se a Equação (A.5), temos:

$$\frac{\Delta T(\theta)}{T(\theta)} = \sqrt{\frac{1}{T(\theta)^2} \left(-\frac{1}{k_b} (-1) \theta^{-2} \Delta \theta\right)^2}$$

Fazendo-se pura álgebra, obtemos:

$$\frac{\Delta T(\theta)}{T(\theta)} = \sqrt{\frac{1}{T(\theta)^2} \left(\frac{1}{k_b} \theta^{-1} \frac{\Delta \theta}{\theta}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta T(\theta)}{T(\theta)} = \frac{\Delta \theta}{\theta}$$

$$\frac{\Delta T(\theta)}{T(\theta)} = \frac{\Delta \theta}{\theta} T(\theta) \quad (A.7)$$

A Equação (A.7) é a expressão final para o cálculo das incertezas associadas ou com as temperaturas rotacionais ( $\Delta T(\theta) = \Delta T_{rot}$ ), quando da utilização de intensidades de linhas moleculares, ou com temperaturas de excitação ( $\Delta T(\theta) = \Delta T_{exc}$ ), no caso em que são medidas intensidades de linhas atômicas. Estas incertezas dependem apenas da grandeza  $T_{rot}$  ou  $T_{exc}$ , bem como do valor do coeficiente angular ( $\theta$ ) e de sua incerteza  $\Delta \theta$ .